

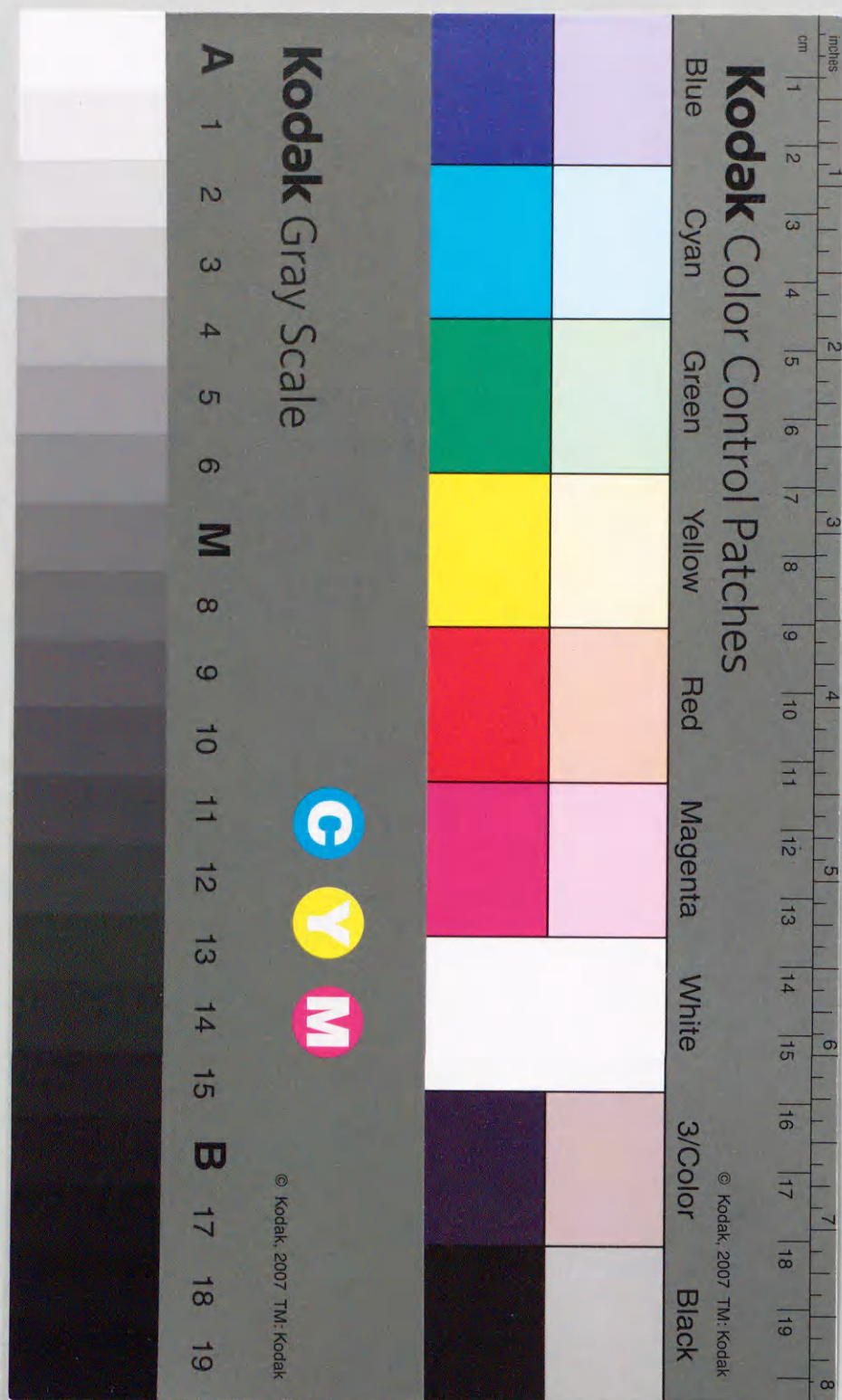
# 有機金属分子線エピタキシャル法による砒化ガリウムの真空一貫選択成長に関する研究

著者	平谷 雄二
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55245">http://hdl.handle.net/10097/55245</a>



有機金属分子線エピタキシャル法による  
砒化ガリウムの真空一貫選択成長に関する研究

平谷 雄二





## 目次

### 略号一覧

### 第1章 序論

1-1	研究の背景	1
1-2	研究の目的と本論文の構成	6
	第1章参考文献	7

### 第2章 有機金属分子線エピタキシ-装置の構成

2-1	緒言	11
2-2	試料準備室	13
2-3	分析&成長室	15
2-4	ガス供給システム	17
2-5	試料温度計測系	21
2-6	反射高速電子線回折装置	23
2-7	四重極質量分析装置	25
2-8	結言	26
	第2章参考文献	27

### 3章 GaAs酸化膜の形成

3-1	緒言	28
3-2	GaAs酸化膜の形成法	29
3-3	GaAs酸化膜の性質	35
3-4	結言	41
	第3章参考文献	41



## 4章 GaAs酸化膜のMOMBE条件下での安定性

4-1	緒言	43
4-2	MOMBE成長前後でのGaAs酸化膜形成領域の構造変化	44
4-3	GaAs酸化膜上での成長原料の分解	48
4-4	有機金属との反応によるGaAs酸化膜脱離	52
4-5	酸化膜脱離過程でのGaAs酸化膜の表面構造	63
4-6	結言	69
	第4章参考文献	70

## 5章 GaAs酸化膜をマスクとして用いたGaAs系半導体の真空一貫プロセスによる選択成長

5-1	緒言	71
5-2	領域選択成長	73
5-3	埋め込み成長	78
5-4	GaAs酸化膜のEB/Cl <sub>2</sub> エッチング	82
5-5	結言	86
	第5章参考文献	87

## 第6章 結論

	[謝辞]	91
	[著者の発表論文]	93

## 略号一覧

本論文で使う略号を以下にまとめる

AES	Auger Electron Spectroscopy	[オージェ電子分光]
ALE	Atomic Layer Epitaxy	[原子層エピタキ]
AP-MOCVD	Atmospheric Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition	[常圧有機金属気相成長]
CBE	Chemical Beam Epitaxy	[CBE]
DEG	Di-Ethyl Gallium	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ga]
EB/Cl <sub>2</sub> エッチング	Electron-Beam-Induced Cl <sub>2</sub> Etching	
IP	Ion Pump	[イオンポンプ]
Kセル	Kunudsen-cell	
LPE	Liquid Phase Epitaxy	[液相成長法]
MEG	Mono-Ethyl Gallium	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Ga]
Mo	Molybdenum	[モリブデン]
MO	Organo Metal (慣用)	
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition	[有機金属気相成長法]
MOMBE	Metal Organic Molecular Beam Epitaxy	[有機金属分子線エピタキ]
MBE	Molecular Beam Epitaxy	[分子線エピタキ]
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer	[四重極質量分析計]
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction	[反射高速電子線回折]
TEG	Tri-Ethyl Gallium	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga]
TMG	Tri-Methyl Gallium	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga]
TMI	Tri-Methyl Indium	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> In]
TMP	Turbo Molecular Pump	



## 第1章 序論

### 1-1 研究の背景

GaAs, InPに代表されるⅢ-V族化合物半導体を用いたデバイスは、半導体レーザ、フォトダイオード、低雑音増幅器等として、我々の生活と切り離せないものになっている。このように、Ⅲ-V族化合物半導体デバイスが普及した要因として以下の3点があげられよう。

①Ⅲ-V族化合物半導体の多様性と特異性 GaAs, InP, AlAsなどは適当な比率で混ぜあわせ、結晶化(混晶化)でき、バンドギャップと格子定数を独立に制御できる。そのため、種類の異なった半導体で、高品質のヘテロ接合を形成できるようになった。このような異種半導体接合の実現により、半導体レーザの室温発振が実現されたことはよく知られている。また、エネルギー帯構造が直接遷移型のものがあるため、シリコンでは容易にできない半導体レーザ等の発光素子の実現でき、さらに混晶化により発振波長を制御できる。

②バンドエンジニアリングの発展[1] 異なった種類の半導体の極薄膜を多層成長することにより半導体超格子が実現できる。そして、半導体超格子の電気、光学的特性は、半導体薄膜の周期、厚さ、組成などにより幅広く制御できる。そこで、必要な特性を得るために、超格子構造を設計するという考え(バンドエンジニアリング)が発展した。バンドエンジニアリングにもとづき開発された構造では、歪み量子井戸構造[2]等があり、半導体レーザ等に導入され、低しきい値化[3]、高出力化[4]が実現されている。

③結晶成長技術の発展 従来からある液相成長(LPE)法では、成長速度や、組成の制御性から、超格子を製品レベルで成長するのは困難であった。有機金属気



相成長(MOCVD)法[5]、分子線エピタキシ(MBE)法[6]など、大面積の基板に対して、組成、膜厚を精密に制御できる結晶成長技術の発達が生産の量産化、超格子構造の素子への導入に果たした役割は極めて大きい。

そして現在、Ⅲ-V族化合物半導体を用いたデバイスの研究対象は、単素子の生産技術、基礎分野だけでなく、シリコン(Si)のデバイスが進んだように、高密度集積化へも広がりつつある。特に、Ⅲ-V族化合物半導体の持つ特徴①を生かし、光-電子デバイスの高密度集積化[7]技術への関心が高まっている。このような研究すべてにブレークスルーを与える可能性のあるものに、Ⅲ-V族化合物半導体の特性①②を生かした、高次元半導体超格子構造[8]の実現がある。高次元化とは、実用化されている超格子で量子化が行われているのは厚さ方向だけでないのに対し、量子化を2次元(厚さ、幅)、3次元(厚さ、幅、奥行き)化させる事である。次元を拡大してゆくに連れ、電子等の状態密度が、ある特定の準位に局在するようになり、半導体レーザに導入すると低しきい値化や発振スペクトルの高純度化が期待でき[8]、レーザの高密度集積化や信頼性向上につながる。また、次元を拡大したことによる新機能デバイスについても幾つかの提案がなされている[9][10]。そして、高次元化された超格子構造を作製するための新たなプロセス技術の開発への関心が高まってきている。

高次元化された超格子を作製する基本的な方法として、選択成長などにより直接高次元超格子を結晶成長する方法、1次元超格子をエッチングにより高次元化する方法がある。そしてこれらの選択成長やエッチング技術には、結晶中での電子のド・ブロイ波長(～10nm)以下の構造を作製することが要求される(微細化)。また、作製する構造が小さくなる程、その体積に比べ表面積の占める割合が増え、従来の素子では問題にならなかった界面や表面を汚染でも素子特性の劣化を引き起こす。すなわち、高次元超格子作製する技術には、微細構造ができるだけでなく、プロセス途中で基板表面が汚染されない(清浄化)ことが重要と認識されている。微細化、清浄化を同時に実現する考え方として、プロセスの真空一貫化[11]が提案されて久しい。プロセス

の真空一貫化とは、すべての工程あるいは、汚染を嫌う工程を制御された雰囲気、あるいは超高真空中で一貫して行うことを意味する。これまで、エッチングに関しては収束イオンビームによる直接エッチング法[12]や、GaAs酸化膜をマスクに用いたEB/Cl<sub>2</sub>法[13]など数多くの研究がなされている。選択成長に関しては、電子ビームやレーザビームにより局所的に成長を促進させる方法[14][15]や、基板面方位による結晶成長速度の差を利用するものについて数多くの研究がなされている[16-19]。ところが、工場で実際に素子作製に用いられている、マスクを用いる選択成長の真空一貫化はほとんど進んでいない。マスクを用いた選択成長の真空一貫化が実現されると、半導体レーザや、光導波路の作製で築いた技術をそのまま生かすことができるので、その波及効果は大きい。

マスクを用いた選択成長法を真空一貫化するためのアプローチを明確にするために、現在の(真空一貫でない)選択成長の工程を説明する(図1-1)。工程は、①マスク薄膜形成、②窓開け、③結晶成長、④マスク除去、そして⑤埋め込み成長からなる。従来の選択成長においてマスク材料としてSiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>等の誘電体薄膜が一般に用いられてきた[20]。これらの誘電体薄膜は、熱的に極めて安定である反面、選択成長のための窓を開けたり(②)、成長後薄膜を除去する(④)のにフォトリソグラフィ-

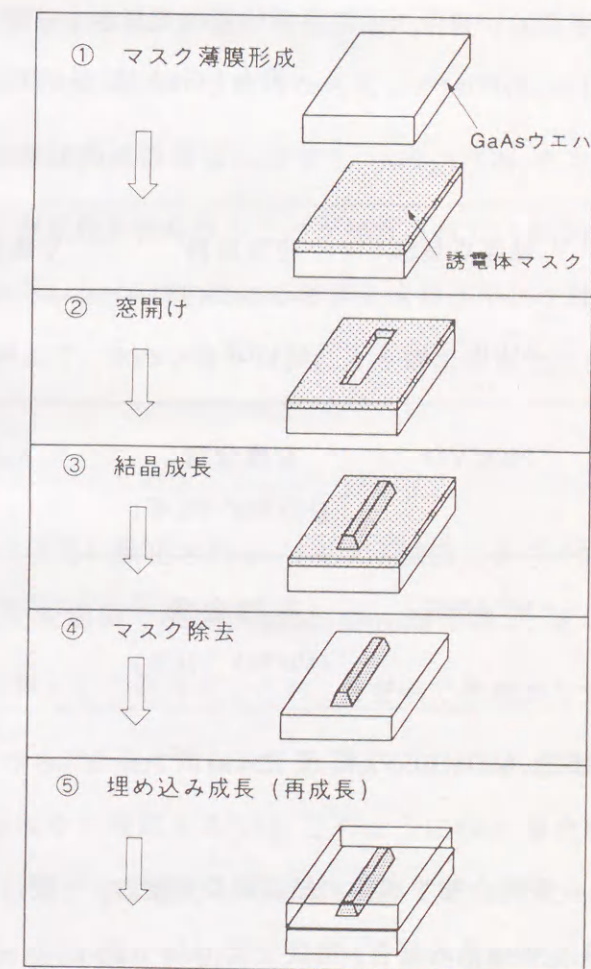


図1-1 マスクを用いた選択成長の工程



やケミカルエッチングを必要とするため、②から⑤の工程を装置内で一貫して行うことが困難であった。さらに、分子線エピタキシ-(MBE)法や大気圧の有機金属気相成長(AP-MOCVD)法で結晶成長③を行った場合、誘電体マスク上に多結晶が堆積し、成長後のマスクの除去④を一層困難なものにしていた。したがって、マスクを用いた選択成長を真空一貫化するためには、マスクの上に多結晶の堆積の起こらない結晶成長法や真空中で、形成、パターニング、除去のできるマスク材料の検討が必要である。

マスクへの多結晶の堆積の抑制という観点から結晶成長技術を比較するために、GaAs結晶成長を例に取り、主な成長法を表1-1にまとめる。

表1-1 GaAs結晶の成長法比較

結晶成長法	Ⅲ族原料	V族原料	圧力
MBE	Ga	As	$<10^{-5}$ Torr*
MOCVD	有機金属 (トリメチルガリウム等)	AsH <sub>3</sub>	50-760Torr
MOMBE	有機金属 (トリメチルガリウム等)	As(又はAsH <sub>3</sub> )	$<10^{-5}$ Torr*

\*MBE, MOMBEの背圧は $<10^{-10}$ Torr台

Ⅲ-V族化合物半導体の結晶成長速度は、一般にⅢ族元素の供給量によって律速される。MBE法の場合、Ⅲ族元素(GaやAl等)の蒸気が基板に供給される。通常の結晶成長温度の範囲ではGaやAlの付着率は1のため、供給されたGaやAlはマスク上でも基板結晶の上にも同じように付着する。従って、選択成長のように、結晶成長を局所

的に制御することは困難である。一方、MOMBE[21][22]やMOCVD法といった、Ⅲ族原料に有機金属を用いた、結晶成長ではⅢ族元素が結晶に供給されるためには、有機金属の分解という過程を経る。MOCVD法では、原料をキャリアガスに乗せて、反応炉に導入する。結晶成長中基板近傍の圧力は10-760Torr前後に設定されるので、原料は気相中を拡散して、基板表面に達する。従って、有機金属の分解は基板表面だけでなく気相中でも起こる。そのため、結晶成長を局所的に制御するには反応管の圧力を下げたり、光等で結晶成長を励起する事等が必要だが、一般に困難である。MOCVD法に対して、MOMBE法では原料照射中でも基板近傍の圧力は高々 $10^{-5}$ Torrなので原料分子間の衝突は殆ど無視できる。従ってMOMBEの場合、基板表面に有機金属が入射した際の吸着、反応、脱離の様式で有機金属の分解する割合が決まる[23]。言い換えれば、結晶成長に寄与するⅢ族の量が基板表面の温度や状態等に敏感に依存し、マスクへの多結晶の堆積の抑制という観点から見るとMOMBE法は有望な方法といえる。すでに、MOMBE法の成長様式に着目し、SiO<sub>2</sub>やSiN<sub>x</sub>をマスクとした選択成長が試みられ、良好な選択性を得られることが報告されている[24]。しかしながら、有機金属分子線エピタキシ(MOMBE)法による選択成長がマスク材料に対して大きな自由度を持つにも関わらず、他のマスク材料による選択成長はほとんど研究されていないのが現状である。

GaAsの表面は酸素にさらすだけで容易に酸化される。そして、酸素にさらす時の温度などで、酸化膜の厚さ、構造などを制御できる[25][26]。GaAs酸化膜は、近年EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法[12]のマスク材料として研究がなされ、真空中で微細加工できることが明らかになってきた[13]。さらに、良く知られているように、GaAs酸化膜は580-650℃に加熱するだけでGaAs基板から脱離する[25]。このようにGaAs酸化膜は、真空一貫プロセスのマスク材料として十分な魅力を持っている。これまでに、MBEまたは大気圧MOCVD法により、GaAs酸化膜をマスク材料とした選択成長が報告[27][28]されている。しかしながら、これらの結晶成長法ではGaAs酸化膜上に多結



晶の堆積がおこる事や、研究のされた時期に、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法等GaAs酸化膜の微細加工技術が開発されていなかったことから、いまだ選択成長の真空一貫化は実現されていない。GaAs酸化膜上への多結堆積を抑える手段として、MOMBE法による結晶成長が考えられるが、この組み合わせで結晶成長を行ったという例は未だ報告されていない。GaAs酸化膜をマスクとして用いる場合、GaAs酸化膜の安定性が、GaAs酸化膜と成長原料の反応という観点から明らかになっていると、成長温度、原料供給量、原料の種類等を決める際の方針を立てやすい。GaAs酸化膜は、除去法や[29]や構造[30]については多くの研究がなされているが、結晶成長原料との反応について研究された例は数少ない[31]。

以上述べたように、GaAs酸化膜とMOMBE成長の組み合わせは、真空一貫プロセスに整合性の良い新規選択成長の可能性をもちながら、実際の成長やメカニズムに関してほとんど研究が進んでいない。

## 1-2 研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は、MOMBE成長条件下のGaAs酸化膜の熱的安定性を、成長原料(特に有機金属)とGaAs酸化膜の反応という観点から明らかにするとともに、実験により得られた知見をもとに、新しい選択成長法を提案、実証する事にある。

本論文は6章で構成される。第1章で、本研究の背景、目的について述べた後、第2章で、本研究で用いたMOMBEシステムについて述べる。このシステムはMOMBE装置をベースにGaAs酸化膜の形成、結晶成長素過程の実時間計測に重きをおいて著者らが製作したものである。第3章でGaAs酸化膜の作製法および組成についてまとめる。第4章では、MOMBE成長条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性を、成長選択性、結晶成長原料の酸化膜表面での分解反応、酸化膜脱離過程の表面構造など様々な角

度から実験し考察している。本章が本論文の中核である。第5章ではGaAs酸化膜マスクとMOMBE法を組み合わせた真空一貫プロセスによる選択成長の結果を示す。そして、さらにマスクとして用いたGaAs酸化膜の微細加工の可能性について述べる。第6章で本研究で得られた、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性に関する知見についてまとめ、併せて今後の展望を述べる。

## 第1章 参考文献

- [1] 高橋清:"分子線エピタキシ技術", 工業調査会, 14(1984)
- [2] A.R.Adams: "Band-structure engineering for low-threshold high-efficiency semiconductor lasers", Electron. Lett., 22, 249(1986).
- [3] C.E.Zha, R.Bhat, F.J.Favire, S.G.Menocal, N.C.Andreadakis, K.W.Cheung, D.M.D.Hwang, M.A.Koza, and T.P.Lee: "Low threshold compressive-strained multiple- and single-quantum well lasers": IEEE J. Quantum Electron., 27, 1440 (1991)
- [4] P.J.A.Tanbun-Ek, R.A.Logan, N.A.Olsson, H.Temkin, A.M.Sergent, and K.W.Weicht: "High power output 1.48-1.51  $\mu$  m continuously graded index separate confinement strained quantum well lasers", Appl. Phys. Lett., 57, 224 (1990)
- [5] 高橋清:"分子線エピタキシ技術", 工業調査会, 315 (1984)
- [6] 高橋清:"分子線エピタキシ技術", 工業調査会, 57 (1984)
- [7] "U-OEIC研究会報告書(平成4年5月)", 光産業技術振興協会, OEIC研究推進協議会 (1992)
- [8] 小長井誠:"半導体超格子入門" 培風館, 59 (1987)
- [9] 小長井誠:"半導体超格子入門" 培風館, 204 (1987).



- [10] J.A.Lebens, C.S.Tsai, and K.J.Vahala: "Application of selective epitaxy of fabrication of nanometer scale wire and dot structure", Appl. Phys. Lett., 56, 2642 (1990)
- [11] G.W.Rubloff: "Maskless selective area processing" J. Vac. Sci. Technol. B7, 1454 (1989)
- [12] M.Taneya, Y.Sugimoto and K.Akita: "Characterization of subsurface damage in GaAs processed by  $\text{Ga}^+$  focused ion-beam-assisted  $\text{Cl}_2$  etching using photoluminescence" J.Appl. Phys., 66, 1375 (1989)
- [13] H.Kawanishi, Y.Sugimoto, and T.Ishikawa: "In-situ patterning and overgrowth for the formation of buried GaAs/AlGaAs single quantum-well structure", Appl. Phys. Lett., 60, 365 (1992)
- [14] K.Watanabe, M.Hosoya, K.Hata, J.Yoshino, H.Munekata, and H.Kukimoto: "Growth enhancement effect of electron beam irradiation in GaAs chemical beam epitaxy", 8th International Conference on MBE work book, 232 (1994)
- [15] H.Sugiura, R.Iga, T.Yamada, and M.Yamaguchi: " Ar ion laser-assisted metal organic molecular beam epitaxy of GaAs", Appl. Phys. Lett., 54, 335 (1989)
- [16] T.Fukui and H.Saito, "Step-flow growth and fractional-layer superlattices on GaAs vicinal surfaces by MOCVD", J. Cryst. Growth, 115, 61 (1991)
- [17] F.S.Turco, S.Simhony, K.Kash, D.M.Hwang, T.S.Ravi, E.Kapon and M.C.Tamargo: "Molecular beam epitaxial growth of GaAs /AlAs and GaAs/AlGaAs quantum wells on sub-micron-period corrugated substrates", J. Cryst. Growth, 104, 766 (1990)

- [18] S.Tsukamoto, Y.Nagamune, M.Nishioka, and Y.Arakawa: "Fabrication of GaAs quantum wires on epitaxially grown V grooves by metal-organic chemical-vapor deposition" J. Appl. Phys., 71, 533 (1992)
- [19] Y.Nomura, Y.Morishita, S.Goto, Y.Katayama and T.Isu: "Lateral metalorganic molecular beam epitaxy of GaAs on patterned (111)b substrate", Jpn., J. Appl. Phys., 30, 3771 (1991)
- [20] K.Kamon, S.Takagishi, and H.Mori: "Selective epitaxial growth of GaAs by Low-pressure MOVPE", J. Cryst. Growth, 73, 73 (1985)
- [21] Norman G.Einspruch: "VLSI electronics microstructure science vol. 21, beam processing technologies", ch.6, Academic press
- [22] 小長井誠: "半導体超格子入門" 培風館, 81 (1987)
- [23] Y.Ohki, Y.Hiratani and M.Yamada: "Analysis of GaAs MOMBE reaction by mass spectrometry", Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1486 (1989)
- [24] E.Tokumitsu, Y.Kudou, M.Konagai, and K.Takahashi: "Molecular beam epitaxial growth of GaAs using trimethylgallium as a Ga source", J. Appl. Phys., 55, 3163 (1984)
- [25] A.J.SpringThorpe and P.Mandeville: "Mass spectrometry during molecular-beam epitaxy: An alternative to reflection high-energy electron diffraction", J. Vac. Sci. Technol., B6, 754 (1988)
- [26] J.Saito, K.Nanbu, T.Ishikawa, and K.Kondo: "GaAs surface cleaning by thermal oxidation and sublimation in molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys., 63, (1988)404.



- [27] G.M.Metze, H.M.levy, D.W.Woodard, C.E.C.Wood and L.F.Eastaman "GaAs integrated circuits by selective-area molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett., 37(1980)628.
- [28] S.H.Jones and K.M.Lau "Selective area growth of high quality GaAs by OMCVD using native oxide masks", J. Electrochem. Soc., 134, 3149 (1987)
- [29] 菅田純雄 大阪大学 工学博士学位論文: "反応性イオンビームエッチングを用いたGaAsとAlGaAsのドライエッチングの研究", 第6章 (1990)
- [30] J.Massies and J.P.Contour: "Substrate chemical etching prior to molecular-beam epitaxy: An x-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs (100) surfaces etched by the  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  solution", J. Appl. Phys., 58, 806 (1985)
- [31] S.H.Jones and K.M.Lau: "Thermal stability of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) thermal oxide masks for selective-area epitaxy", J. Appl. Phys., 64, 922 (1988)

## 第2章 有機金属分子線エピタキシー装置の構成

### 2-1 緒言

本研究の目的はMOMBE成長条件下におけるGaAs酸化膜と有機金属との反応を明らかにし、真空一貫プロセスによる選択成長法の可能性を示すことにある。そこで実験装置として、通常のMOMBE装置の備えている機能、すなわち

- ①到達圧力が $10^{-10}$ Torr台、かつ数sccmのガス負荷に耐える排気ポンプを持つ。

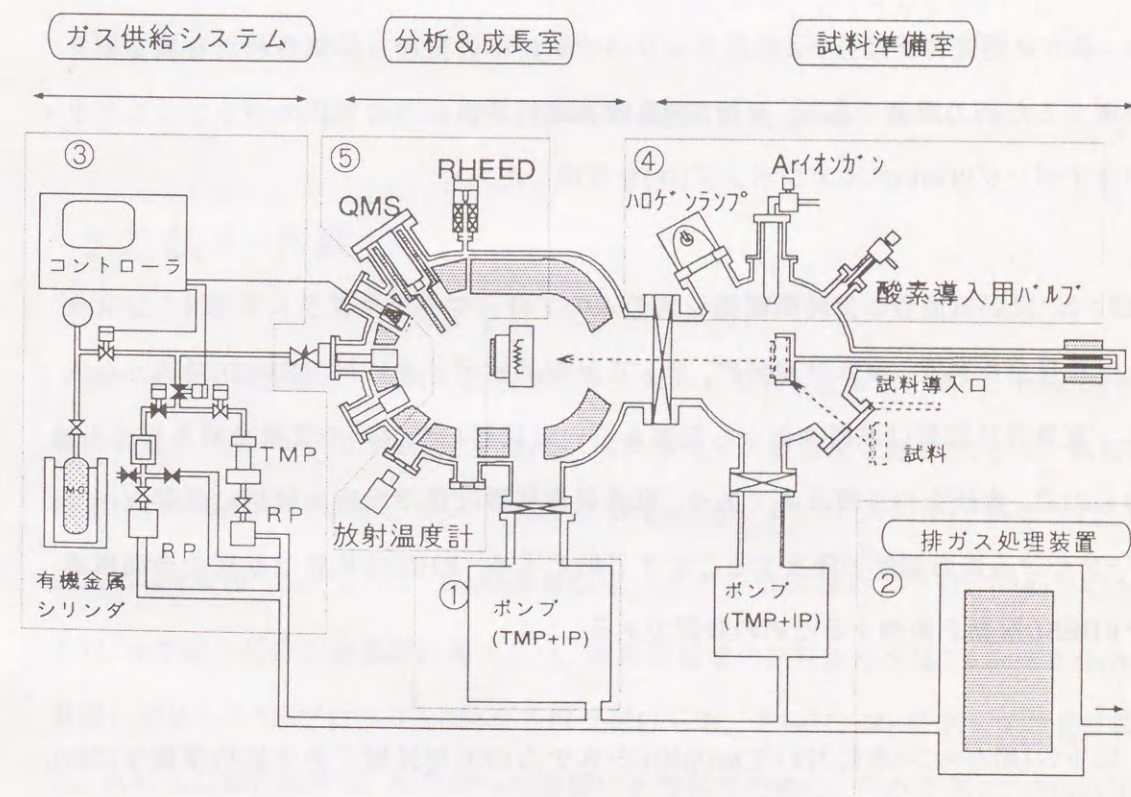


図 2-1 MOMBEシステム概念図

本研究で用いたMOMBE装置は、通常のMOMBE装置が備えている、①ガス負荷に強いポンプ、②排ガス処理装置、③急峻なガスの原料の切り替え機構の他に、④GaAs酸化膜の形成、パターニングの設備（ハロゲンランプ、イオンガン、酸素導入配管）や⑤反応の実時間観測装置（QMS、RHEED、放射温度計）を備えている。



②有機金属などの有毒なガスに対する排ガス処理装置を備える。

③成長原料の供給/停止を速やかにできる。

の他に、反応機構の解析や真空一貫プロセスによる選択成長を行うために

④GaAs酸化膜形成やそのパターニングに必要な装置

⑤基板表面と有機金属の反応を実時間で観測できる装置

を備えたシステムを構築した。図2-1に本研究で用いたMOMBEシステムの概念図を示す。MOMBEシステムは、ガス供給システム、分析&成長室、試料準備室、そして排ガス処理装置の4つの設備から成り立っている。ガス供給システムは試料に有機金属や砒素等を供給/停止を行うためのバルブ、シャッターのコントローラと、実験待機時に有機金属を排気するための真空排気装置から成る。分析&成長室では、反応素過程の実時間計測、結晶成長を行う。試料準備室でGaAs酸化膜形成やそのパターニングを行う。また、試料準備室は分析&成長室のロードロックチャンバの役目も兼ねている。排ガス処理装置は分析&成長チャンバや試料準備室から排気された有機金属を処理するための設備である。分析&成長室と試料準備室の排気用のポンプとしてターボ分子ポンプ(TMP)とイオンポンプ(IP)を併用した。

図2-2に反応素過程の実時間観測システムのブロックダイアグラムを示す。システムは質量分析装置、温度計測装置、そして反射高速電子線回折(RHEED)装置から成る。質量分析装置は試料表面から脱離あるいは反射した分子の質量分析を行うためのもので、本研究の主要設備である。温度計測装置は化学反応の解析に重要なパラメータとなる表面温度を測定することを目的とする。RHEED装置は基板の表面構造やRHEED振動を観測するための装置である。

以下2-2節から2-4節においてMOMBEシステムの主要設備である試料準備室(2節)、分析&成長室(3節)、ガス供給システム(4節)について述べる。そして、2-5節から2-7節で反応素過程の実時間観測システムについて述べる(試料温度測定系(5節)、RHEED装置(6節)、質量分析装置(7節))。

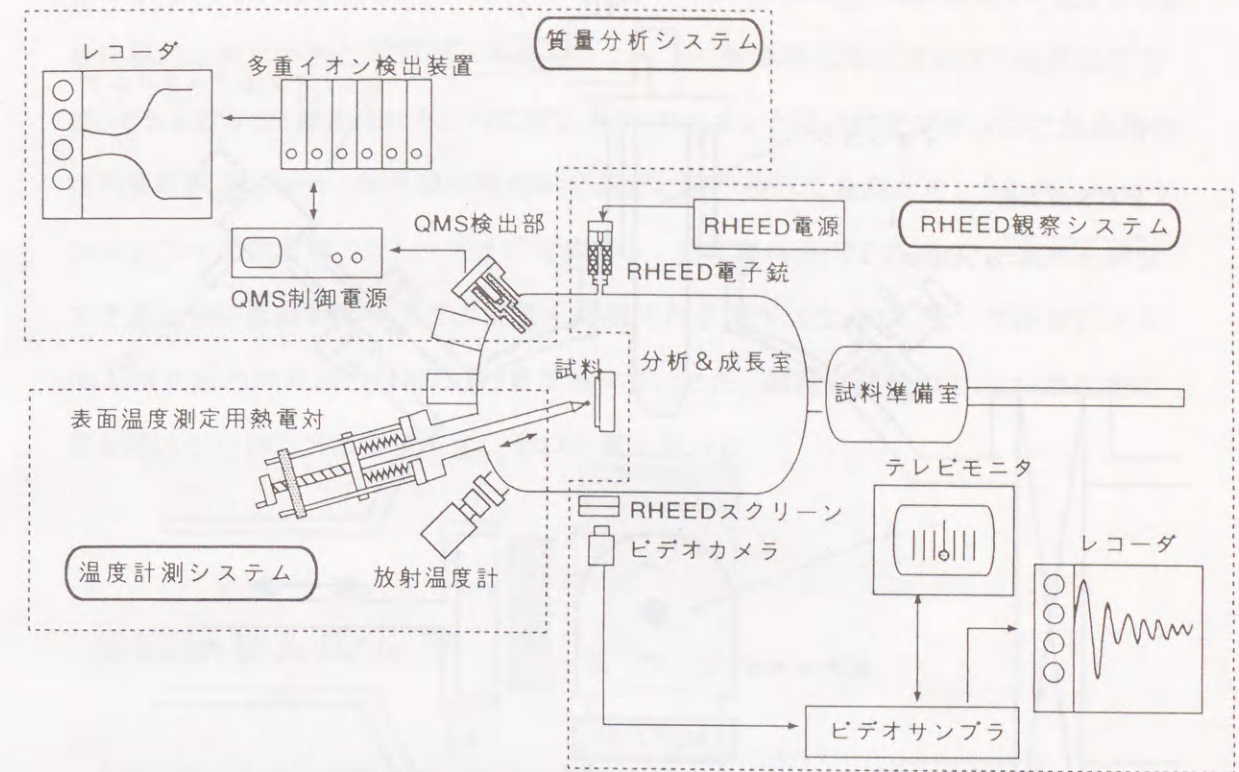


図 2-2 実時間観測システム

## 2-2 試料準備室

試料準備室の役割は、試料となる基板を大気から分析&成長室に導入、GaAs酸化膜の形成やパターニングすることにある。試料準備室の概念図を図2-3に示す。試料準備室は150 l/secのターボ分子ポンプ(TMP)と20 l/secのイオンポンプ(IP)で排気され、到達圧力は $<5 \times 10^{-8}$  Torrである。GaAs基板はモリブデン製のブロック(以下Moブロック)にInで貼り付けた後装置に導入した。試料準備室の試料ホルダは2インチφ GaAs基板に対応したMoブロックを2枚まで取り付けられ、さらに、Moブロックの受け渡し、試料への酸化膜形成、酸化膜への窓開けを行なうために、向きを図2-3の(a)(b)(c)のように変えられるようにした((a)試料受け渡し、(b)酸化膜形成、(c)窓開け)。大気から装置に試料を導入するためのフランジ(扉)に10mm厚の石英製の窓を取り付け、GaAs表面に酸化膜を形成する時の光照射用の窓として用いた。光照射時の熱歪みを



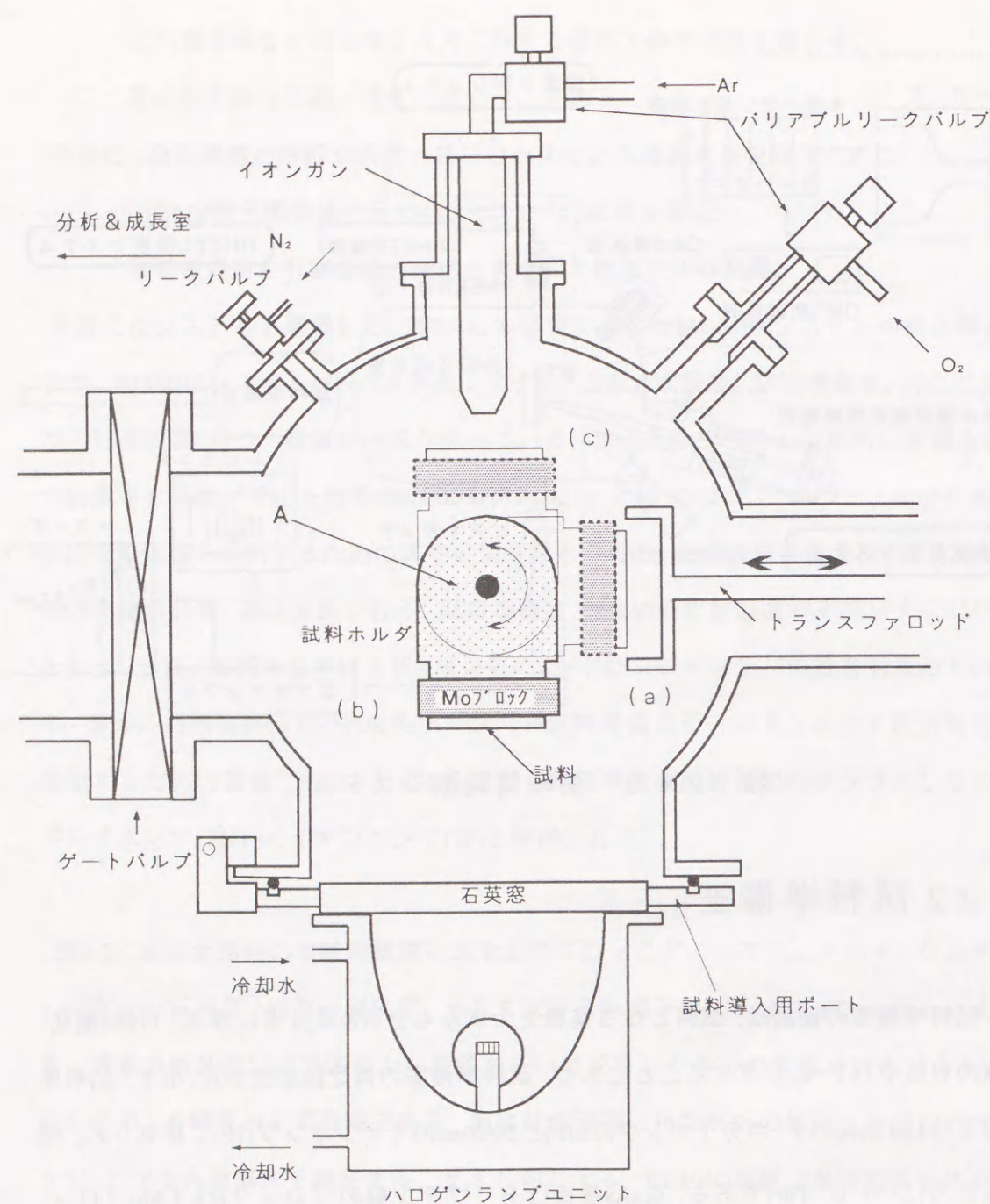


図 2-3 試料準備室

試料準備室には、酸化膜の形成や、パターニング、などの装置が備え付けられている。試料ホルダは軸Aを中心に360度回転でき、Moブロックの受け渡し、酸化膜形成、酸化膜パターニングなどの作業が円滑に行えるようになっている。

試料ホルダの向き (a) 成長&分析室との試料の受け渡し  
(b) 酸化膜形成  
(c) 酸化膜への窓開け (パターニング)

逃がすために、石英窓の扉への取り付けはOリングを用いた。試料準備室には、GaAs酸化膜の形成のためにハロゲンランプユニット、酸素導入用ガス配管、隔膜式圧力計(バラトロン)を備え付けた。ハロゲンランプユニットはハロゲンランプと集光用の楕円反射鏡からなり、酸化膜形成時に石英窓に取り付けて使用した。そして、ハロゲンランプへの供給電力は1.5kWまで可変でき、更に試料面内での光パワー密度を調整できるように反射鏡とランプの位置が微調できるようになっている。光照射によるGaAs酸化膜の形成法の詳細は第3章で述べる。また、試料準備室内でGaAs酸化膜に窓を開けるためにアルゴンイオンガンを備え付けた。

## 2-3 分析&成長室

分析&成長室には有機金属と試料表面との反応の観察や実際の結晶成長を行うため、幾つかの装置を備え付けた。図2-4に分析&成長室の概念図を示す(排気系は省略した)。数sccmのガス負荷にも耐えられるように、550 l/secのターボ分子ポンプを主排気ポンプとした。実験休止時の超高真空維持のために500 l/secのイオンポンプを用意した。分析&成長室の到達圧力は $<10^{-10}$  Torrであった。また、装置の残留ガスを減らすために、分析&成長室には液体窒素シュラウド(液体窒素で冷却されたパネル)を設け、実験中作動させた。

分析&成長室には、有機金属2系統、固体砒素1系統を、予備1系統の原料を導入できるようにポートを用意した。各原料はすべて独立のポートから導入し、途中で混合しないようにした。各有機金属はガスセルを通し基板に照射した(このガスセルは、有機金属の熱クラッキングが目的でなく、配管への付着防止を目的としている)。ガスセルの内面は石英製で、ヒータにより300℃まで加熱できるようにした。有機金属の供給量はバリアブルリークバルブで制御した。砒素用のKセルには40ccのPBN製のつばを用いた。ガスセルおよびKセルの取付角は試料鉛直方向に対して15度、また試料の中心に対し軸対称の位置に取り付けた。



分析&成長室の試料ホルダは試料を最高800℃まで加熱できる。また、試料を一定の割合で昇温、冷却できるように試料加熱ヒータ制御にはプログラマブル制御装置(818P ユーロサム社)を用いた。また、RHEED観察や試料の受け渡しのために、試料ホルダはxyz軸の移動の他に、試料面内と図の(a)(b)の様に2軸で回転できるようにした。

試料の温度計測のために放射温度計と可動式熱電対用のポートを設けた。放射温度計のポートにはシャッタを設けビューポートが曇らないようにしている。

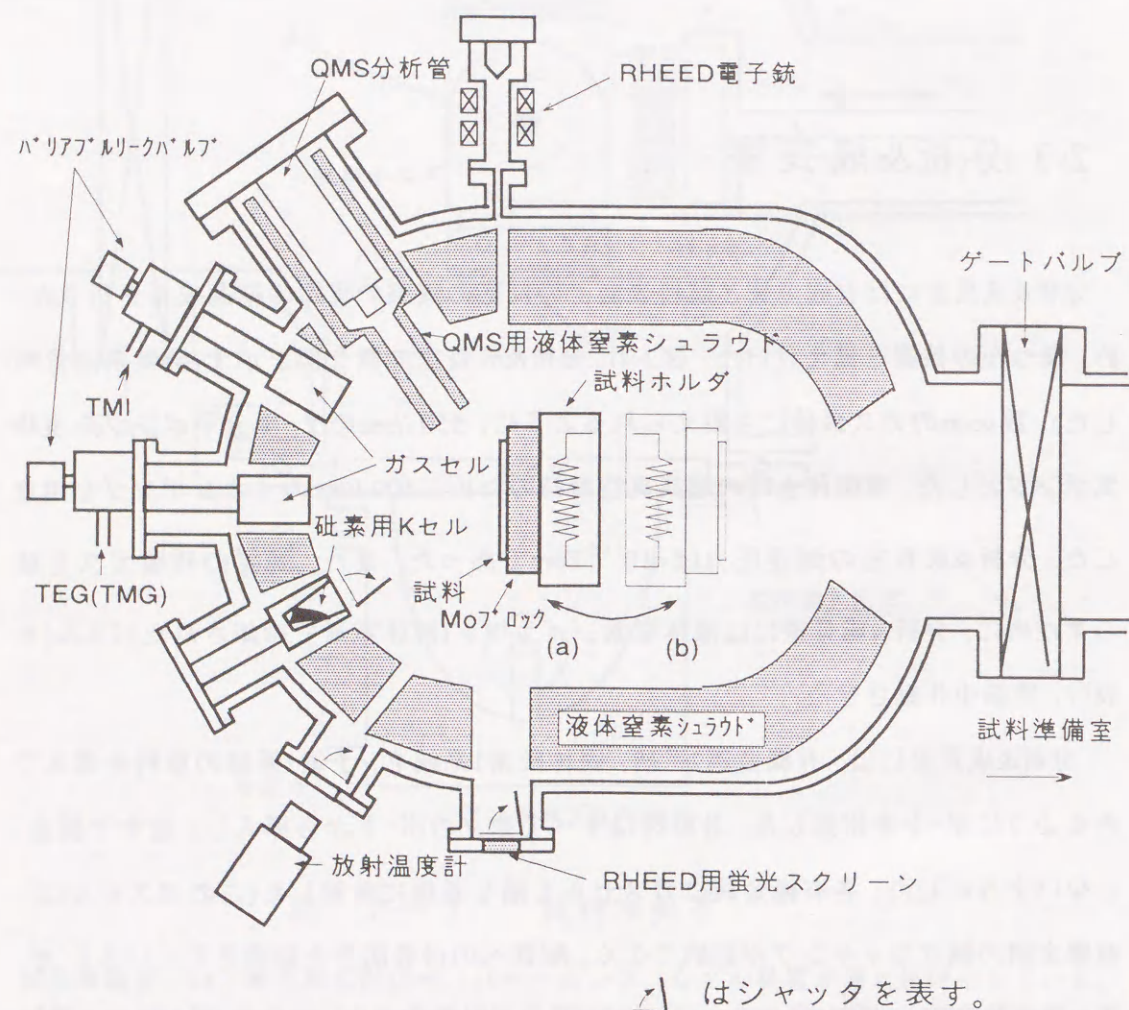


図2-4 分析&成長室

試料ホルダの向きは結晶成長、分析の時は(a)、試料の受け渡しをする時は(b)

有機金属と試料表面との反応の観察のために四重極質量分析計(QMS)およびRHEEDを設けた。RHEEDスクリーンのポートにはスクリーンの曇りを防ぐためにシャッタを設けた。QMS, RHEEDの詳細は6節, 7節で述べる。

## 2-4 ガス供給システム

ガス供給システムは分析&成長室への原料の供給を制御する。市販されているシステムは、結晶成長を目的としており原料の制御範囲がせまく、かつ改造の自由度が少ないため、独自の供給システムを構築した。設計に当たっては

- ①有機金属の導入量を広い範囲で設定できること。
- ②原料の供給/停止が短時間で行えること。
- ③故障しにくいこと。
- ④装置の改造が容易である事。

に重点を置いた。有機金属の導入量制御法の一つにマスフローコントローラを用いた方法[1]があるが、有機金属の蒸気圧が低いためにキャリアガスが必要となる。本研究では実験条件をできるだけ単純にするためにキャリアガスは用いず、有機金属を直接分析&成長室に導入する方法をとった。

注:マスフローコントローラが動作するためには、マスフローコントローラの前で300Torr前後の差圧が必要。そのため水素などで有機金属をバブリングし、水素とともに有機金属を装置に導入する方法が採られている。最近では差圧が数Torrでも動作するマスフローコントローラが発売されている。

図の2-5にガス供給システムの配管系統図を示す。なお、砒素供給のためのKセルは一般的なMBE装置に付属しているものと同じなので省略する。システムは、バルブ/シャッタコントローラ、有機金属(MO)配管そして、真空排気系に分かれる。



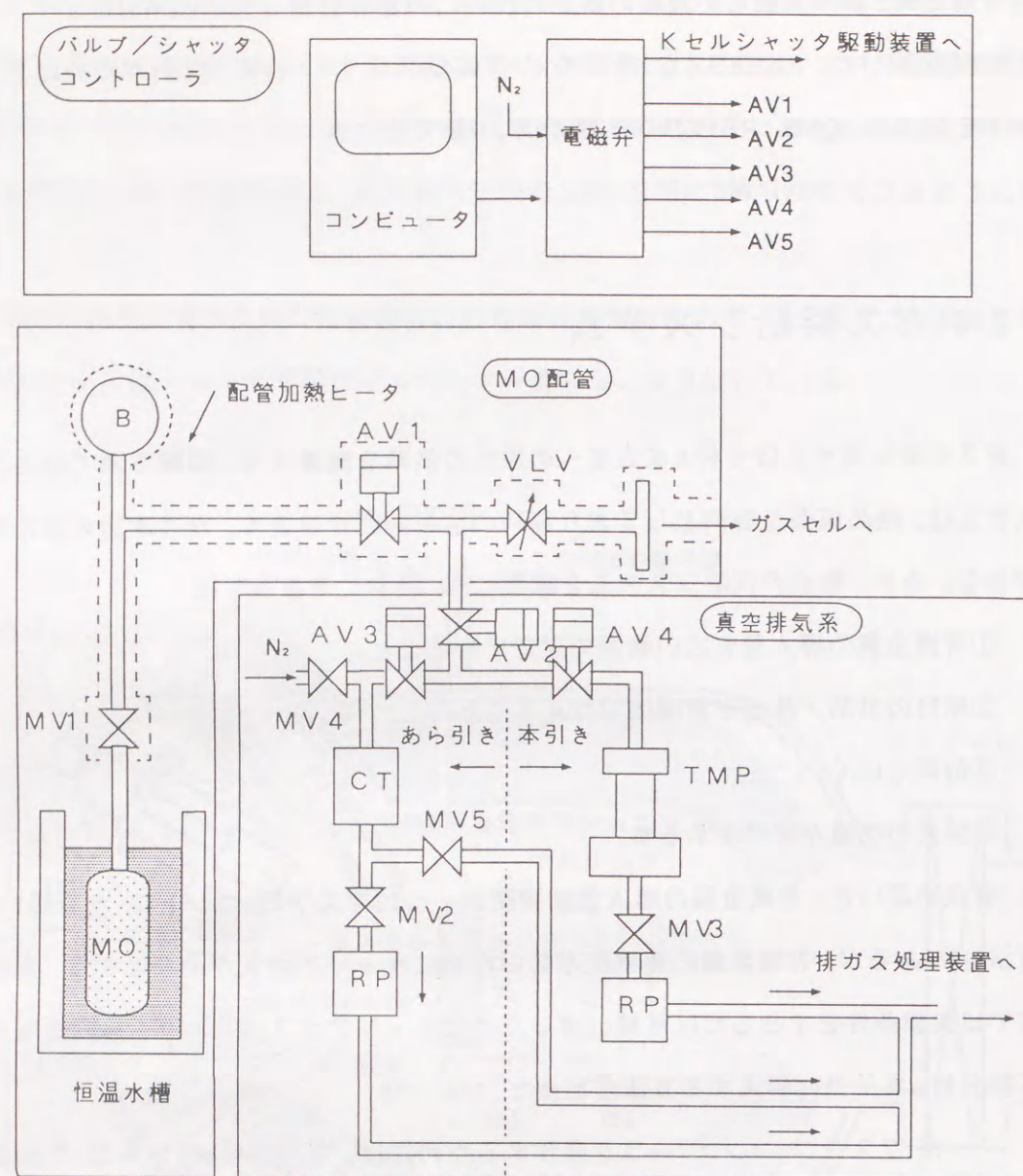


図 2-5 ガス供給システム

略号

B	バラトロン	GC	ガスセル
VLV	バリアブルリークバルブ	MV	手動バルブ
RP	ロータリーポンプ	AV	ニューマチックバルブ
TMP	ターボ分子ポンプ	MO	有機金属シリンド
CT	コールドトラップ		

MO配管は有機金属の蒸気圧を一定に保つために有機金属シリンドを浸す恒温水槽と有機金属を分析&成長室に導くための配管、および導入量を制御するためのバリアブルリークバルブ(VLV)から成る。配管は3/8インチのSUS管を用いた。また、継ぎ手類はリークレートが小さい事、改造の時付け外しが容易な事から、VCR継ぎ手又はICF34のコンフラットフランジを用いた。有機金属の導入量制御法としてマスフローコントローラ(MFC)による方が流量設定は容易であるが、流量の制御範囲が高々2桁であることや、有機金属等蒸気圧の低い材料に対応した製品が少ないこと等からVLVによる方法を選択した。VLVでは流量の制御範囲は4桁、またトリメチルインジウム(TMI)など蒸気圧が数Torrのものでも再現性よく制御することができる。VLVによる方法では流量がVLVのコンダクタンスと有機金属シリンド圧力に依存する。そこで、導入量を一定に保つため、有機金属シリンドの絶対圧力を常に隔膜式圧力計(MKS社 パラトロン)でモニタできる様にした。また、配管内部への有機金属の結露を防ぐために配管およびガスセルの取り付けフランジをヒータで一定温度(80℃)に加熱できるようにした。

有機金属の供給を停止するためにその都度VLVを閉める方法では急峻なガスの供給/停止ができない。導入量がVLV両端の差圧に比例する事から、本装置では有機金属を停止するのにVLVの入り口と出口の差圧を小さくする方法をとった。すなわち、有機金属の供給を停止する時に、AV1とVLV1の間をTMPで排気した。また、配管内の有機金属を直接ターボ分子ポンプで排気するとポンプを痛めるので、液体窒素コールドトラップ(CT)付きのロータリーポンプ(RP)で、あらかじめしてからTMPの排気に切り替えられるようにした。また、ガスの急峻な供給/停止を行うためにAV1、AV2をブロック化し、AV1、AV2そしてVLVで囲まれた空間の容量を最小限に抑えた。なお、TMPは排気速度150 l/secクラスとし、TMPの回転翼の軸が有機金属により腐蝕されるのを防ぐために、軸を窒素バージしながら使用した。

ガス供給システムのニューマチックバルブ(AV1~AV5)やKセルシャッタはバルブ/



シャットコントローラにより制御される。コントローラパネルのボタンおよびプログラムでバルブ開閉が可能となっている。図2-6に代表的なバルブ操作を示す。有機金属(MO)を分析&成長室に導入する時は①のようにAV2によりMO配管と真空排気系を切り離す。停止する時はまずAV1で有機金属シリンダを切り離した後AV2, AV3を開き、②のようAV1とVLVの間を排気する。この動作で数秒以下で有機金属の供給が停止する。ロータリーポンプ(RP)オイルによる系の汚染を防ぐため次に③のようにAV3を閉めAV4を開きターボ分子ポンプ(TMP)による排気に切り替える。再び有機金属を導入する時は①の様にAV2を閉じAV1を開く。実験休止時はロータリーポンプのコールドトラップ(CT)の再生をするために④のようにCTを乾燥窒素でパージする。

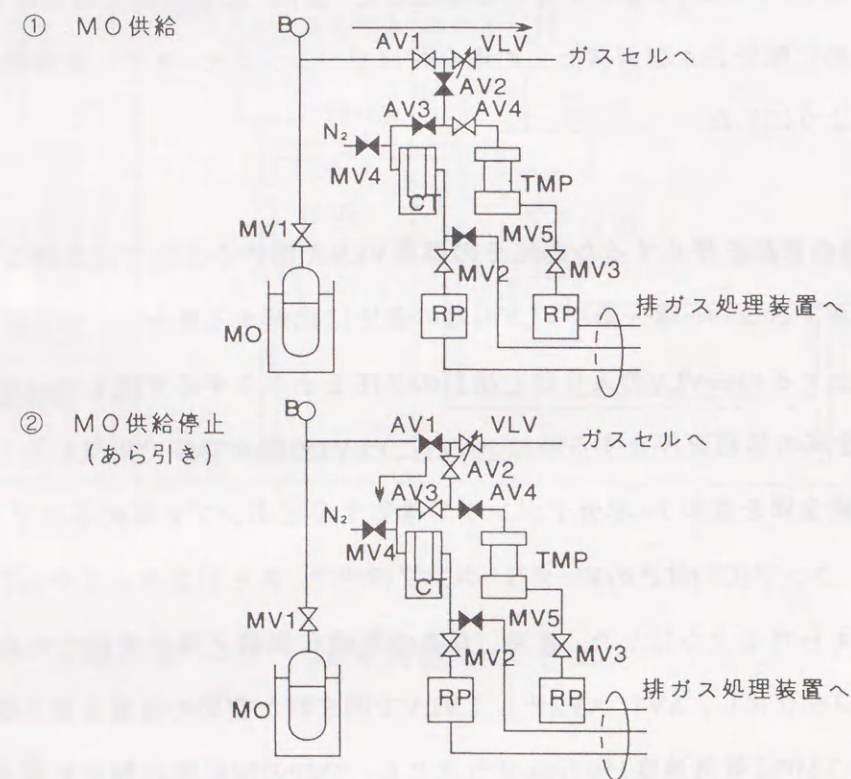


図 2-6 バルブ操作 (1)

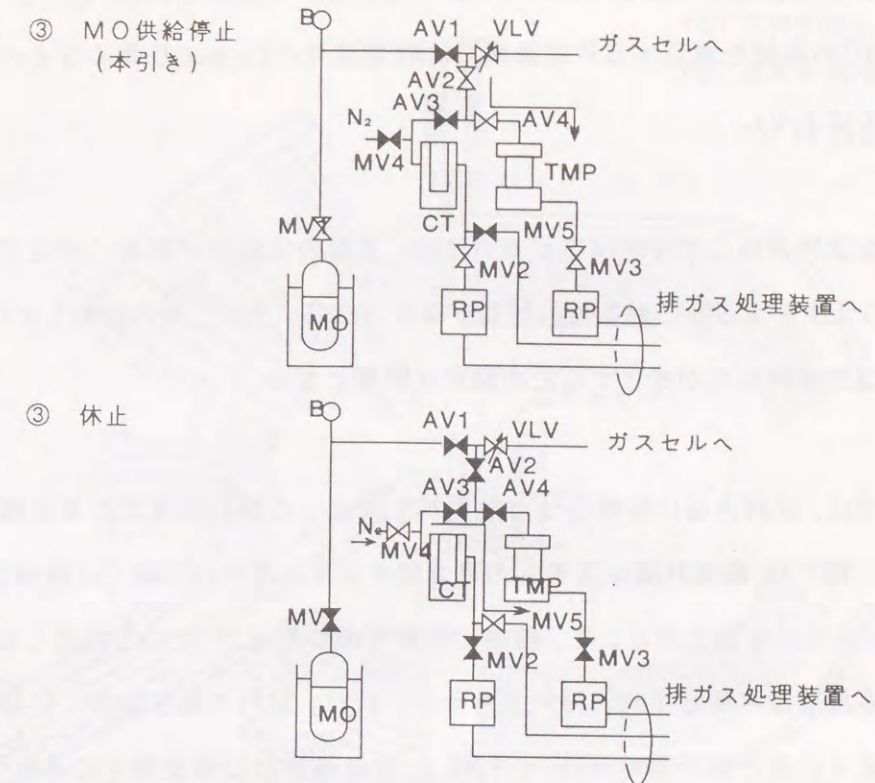


図 2-6 バルブ操作 (2)

## 2-5 試料温度計測系

化学反応の解析に当たって試料表面の温度は重要なパラメータである。分析&成長室の試料ホルダに温度制御のための熱電対が付いている。試料ホルダに取り付けられたMoブロックを面内回転させる必要から、この熱電対は試料表面と接触しておらずその指示値は試料表面の温度とは異なる。そこで、表面温度を測定する方法として放射温度計による方法と熱電対による方法がよく用いられる。

放射温度計は分析&成長室に特別の器材を持ち込まずに温度を測定でき、面内回転している試料に対しても温度測定ができる。反面、絶対温度を知るためには試料の放射率を正しく見積もる必要がある。また、放射温度計の観測波長に対して試料



が透明である場合には、試料ホルダの影響が誤差として現れる(本研究のように100℃から800℃の範囲を測定する放射温度計は観測波長が $2\mu\text{m}$ より長くなるのでこの場合にあてはまる)。

熱電対を試料表面に直接接触させる方法は、表面の実温度が容易に測定できる反面、試料の交換をする際に熱電対の移動が必要となる。また、面内回転している試料に対しては接触熱抵抗が変化するため測定が困難となる。

本研究では、試料表面に接触させた熱電対で校正した放射温度計を表面温度測定に用いた。図2-7に温度計測システムの概念図を示す。通常の実験では放射温度計を用い、放射温度計を校正用として、前後に移動可能な熱電対(TC2)を用意した。砒素などによる放射温度測定用窓の汚れを抑えるために、試料の温度制御には試料ホルダの裏面近くに置かれた熱電対(TC1)を用い、放射温度計は温度測定の必要な時にだけ使用した。放射温度計は測定範囲が100~800℃のものを使用し、測定用窓の光の透過率とのかねあいから測定波長 $2.5\mu\text{m}$ ものを選んだ。

試料交換や実験の時に温度校正用熱電対(TC2)を待避できるように、熱電対長手方向への移動ができるようにした。また、試料表面から熱電対への熱の流れを最小限に抑えるために熱電対(TC2)は径が $0.1\text{mm}\phi$ のものを用了。また、放射温度計の校正に当たっては、熱電対と試料表面の接触熱抵抗による誤差を少なくするために、試料の熱電対に接触する部分に薄くInを塗っている。

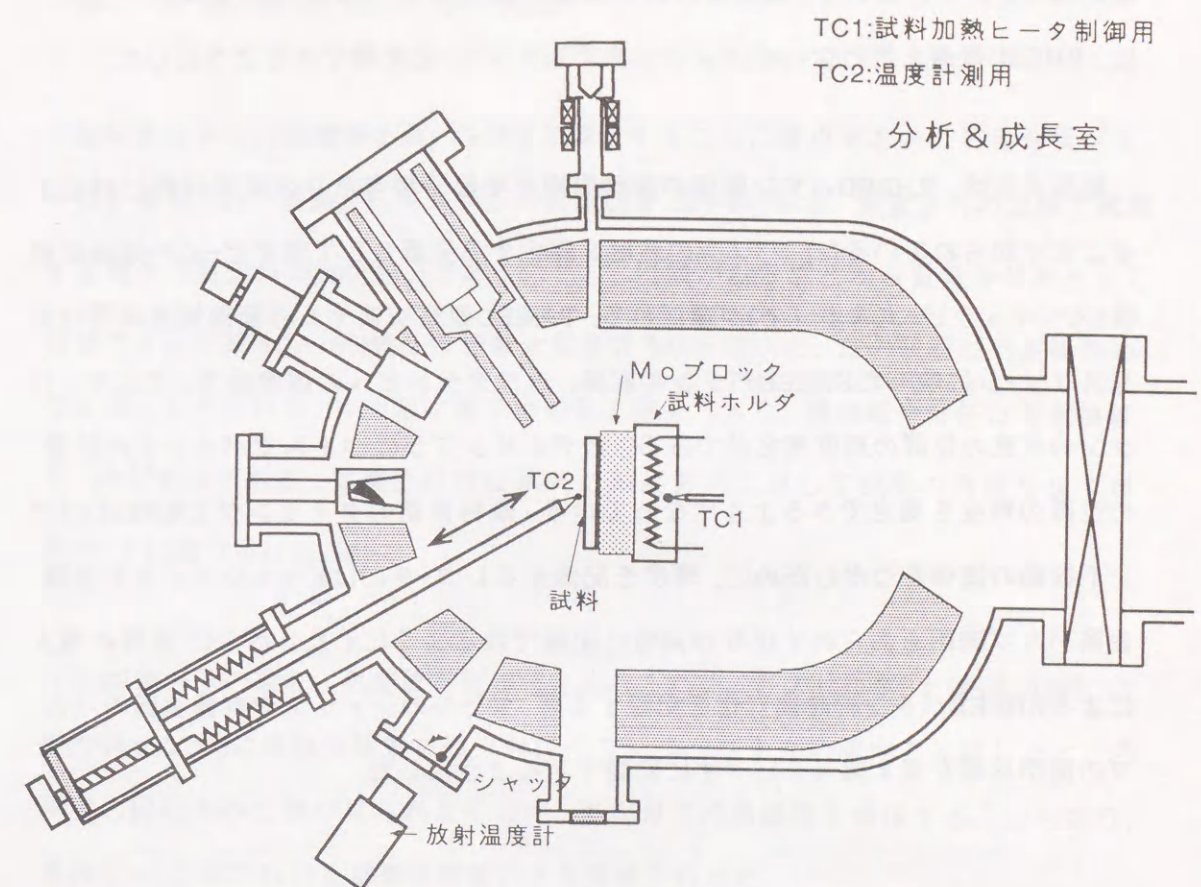


図 2-7 温度計測システム

## 2-6 反射高速電子線回折装置

表面超構造や結晶成長速度を実時間で知るために反射高速電子線回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)を設けた。本MOMBEシステムのRHEED装置の概念図を図2-8に示す。RHEED装置は分析&成長室に取り付けられたRHEED用電子銃と、蛍光スクリーン上のRHEEDパタンの記録やその強度を測定するための画像処理装置とから成る。RHEED本体の電子銃は、電子線の入射角が試料面に対して1~2度になるように分析&成長室に取り付けた。試料上への電子線の入射位置や角度の微調整は試料ホルダの移動および電子銃に取り付けられた偏向コイルで行った。



図には示されていないが、砒素等の付着による蛍光スクリーンの汚れを抑えるために、RHEED観測を行わない時はシャッターでスクリーンを保護できるようにした。

結晶成長時、RHEEDパターン強度の振動周期が単原子層当たりの成長時間に対応することが知られている[2]。パターンの強度を測定する位置として電子ビームの鏡面反射像(スペキュラビームスポット)が選ばれる。RHEED観察システムの画像処理装置は蛍光スクリーンに映ったRHEEDパターンの記録、モニタテレビへの画像出力、そして、パターンの任意の位置の輝度測定ができる。ビデオサンプラのつまみでパターン上の任意の位置の輝度を測定できるようになっている。原料供給のタイミングとRHEEDパターンや振動の関係をつかむために、輝度を記録するレコーダにはKセルシャッターや有機金属バルブ開閉をあらわす信号が同時に記録できるようにした。さらに原料の導入によるRHEEDパターンの時間変化を記録する時、Kセルのシャッターや有機金属のバルブの開閉状態を表す信号をビデオに記録できるようにした。

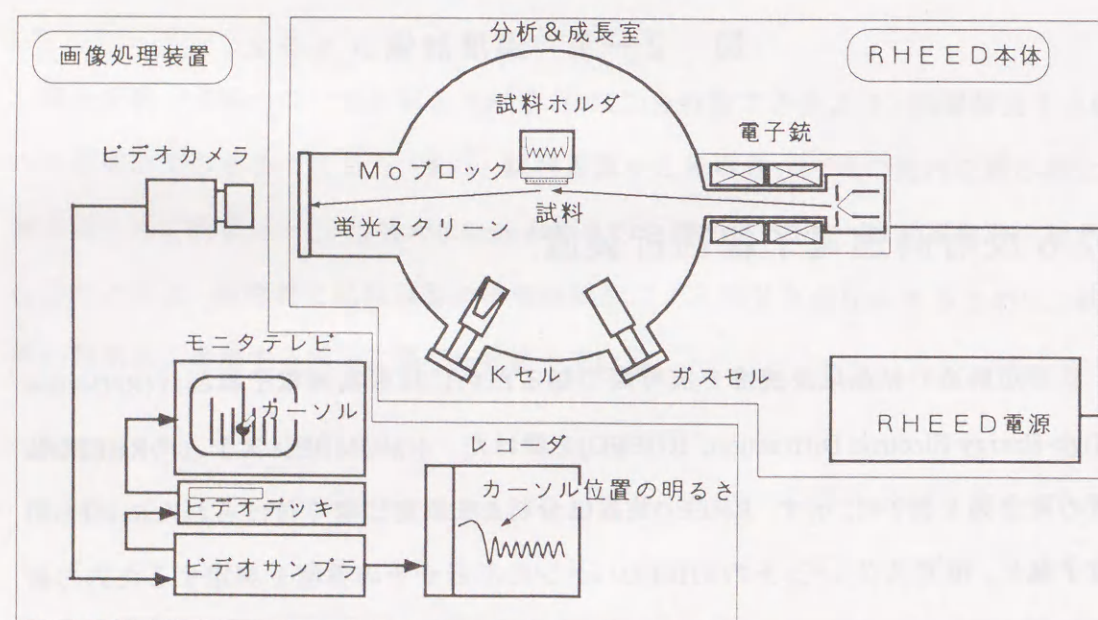


図 2-8 RHEED 観察システム

## 2-7 四重極質量分析装置

試料表面からの脱離種を高いS/N比で測定することに重点をおいて質量分析システムを構築した。質量分析システムの概念図を図2-9に示す。質量分析の実験で観測する最大の質量数が300( $\text{As}_4$ )であることと、実績があることから質量分析計として日電アネルバ製AQA360(観測可能最大質量数360)を用いた。この装置は四重極型のマスフィルタを持ち、検出器に電子増倍管を備えており、検知最少分圧は窒素換算で  $10^{-14}$  Torrである。質量分析計は試料に鉛直方向に対して55度の角度をなす専用ポートに取り付けた(注)。

(注)脱離分子の放射に角度依存性が考えられたため、ガスセルポート(鉛直方向に15度の角をなす)に質量分析管を取り付けてマススペクトルの傾向を比較したところ、両者の間に大きな差が見られなかった。導入ガスの系統数を確保することもあり、専用ポートに取り付けた質量分析管により実験を行った。

本研究では、マススペクトルのパターンを観察するよりも、着目する複数の質量数のピーク強度の時間変化を追うことが多い。そこで、質量分析計の制御電源に多重イオン検出装置を取り付けて、1~360までの質量数のうち任意の6個のピークの強度の時間変化を記録できるようにした。この多重イオン検出器は各質量数に対して掃引時間、感度および、掃引する質量数の幅を独立に設定することができる。

質量分析管自体の感度の指向性は非常にブロードである。したがって、ただ質量分析管を装置に取り付けただけでは、基板表面からの信号よりも、それ以外からの信号が遙かに強いため、基板表面での反応を知る事ができなくなる。基板からやってきた分子だけの情報を得る方法として、試料に照射する分子線の強度を変調してロックインアンプで検出する方法[3]が古くから知られているが、装置が複雑になることから、分析管の回りを図のようにシュラウドで覆い、さらにシュラウドを液体窒素



で冷やす方法をとった。シュラウドは、基板表面以外から飛来した分子は質量分析管に入射する前に、必ず一回は液体窒素温度の壁にぶつかるように設計した(試料中心から半径17mmの範囲を光学的に見込むように設計した)。更に図には示されていないが分析管内での分子同士の相互反応を抑えるために、質量分析管を60 l/secのイオンポンプで排気している。この方法は、メタンやエタンなど液体窒素温度でも高い蒸気圧をもつ分子に対しては効果が望めないが、有機金属や砒素など液体窒素温度での蒸気圧が低い分子に対しては非常に効果的である事を予備実験で確かめている。

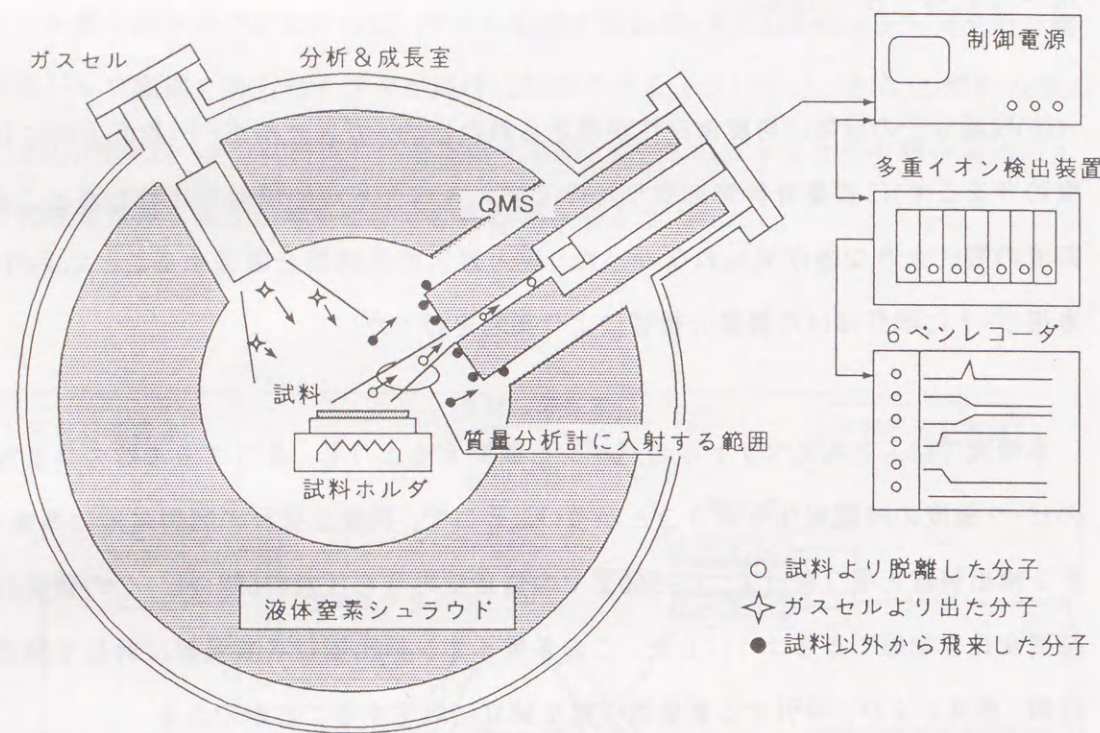


図 2-9 質量分析システム

## 2-8 結言

本研究で用いたMOMBEシステムは、MOMBE法による結晶成長だけでなく、結晶成長条件下でのGaAs酸化膜表面と成長原料の反応の実時間観測や、真空一貫による

選択成長が行なえるように設計した。反応の実時間観測のためには、RHEED装置、温度測定装置、質量分析装置を設けた。特に質量分析装置は分析管に指向性をもたせ、試料表面から飛来する分子の情報を多くするように工夫した。真空一貫プロセスによる選択成長を行なうために、試料準備室にGaAs酸化膜形成装置や、パターニング装置等を取りつけた。

## 第2章参考文献

- [1] Norman G.Einspruch: "VLSI electronics microstructure science vol. 21, beam processing technologies", ch.6, Academic press
- [2] 小長井誠: "半導体超格子入門" 培風館, 89 (1987)
- [3] J.R.Arthur: "Surface stoichiometry and structure of GaAs", Surface Science, 43, 449(1974)



### 3章 GaAs酸化膜の形成

#### 3-1 緒言

本研究では、真空一貫プロセスのマスク材料としてGaAsの酸化膜を考えている。従って、GaAs酸化膜の形成法は、真空一貫プロセスに整合することが前提となる。さらに、本研究では、種々の成長条件のもとで、GaAs酸化膜表面と成長原料の反応を解析するので、GaAs酸化膜の組成、厚さの再現性が良い形成法が必要である。そして将来の実用化をみた場合、形成法には装置と工程が簡便で、かつ大面積化への展開が容易な事が望まれる。

GaAs酸化膜の作製法として陽極酸化法[1]が広く研究されているが、いわゆる

"ウェットプロセス"なので本研究で用いるGaAs酸化膜の形成法から除外した。一方、"ドライプロセス"としては、酸素プラズマによる方法[2]、酸素雰囲気中で加熱する方法[3]、酸素雰囲気中で紫外線照射を行う方法[4]、など多くの方法がある。数多くある酸化膜形成法の中から適当なものを選ぶため、予備実験で、以下の3種類の方法で形成したGaAs酸化膜を用いて、GaAsの選択成長を行った。

①GaAs基板大気中に数日放置

②酸素760Torr中ハロゲンランプ光35(mW/cm<sup>2</sup>)照射60分[5]

③大気中160-180℃、10-20分加熱

その結果、①②では成長選択性がなく、③の方法で良好な成長選択性が得られた。③は、MoブロックにGaAs基板をInで貼り付けるのと全く同じ条件である。MBE法では、この方法でGaAs基板をMoブロックに取り付け、MBE装置内でサーマルクリーニングした後、デバイス用エピが成長されている。ただし、③の方法は真空プロセスと整合性が悪い事や、再現性に疑問が残る。③の方法の本質は酸素と熱と考え、本研究

ではMOMBE装置の中でよく規定されたGaAs表面を準備した後に、試料準備室に酸素を導入し加熱する方法をとった。加熱法は、ヒータによるものと断線等の故障や、大面積化のための装置が大掛かりになるので、装置の外から赤外線加熱装置(ハロゲンランプ)で加熱する方法をとった。この方法では、出発面(酸化膜が形成される面)の制御が容易で、酸化膜の形成条件が酸素圧力、光パワー密度、など制御しやすい量であり、形成される酸化膜の再現性を高めることが期待できる。また、装置として、酸素配管と光照射のための光源があれば良く、装置構成が単純になる等の利点がある。また、GaAs酸化膜と一口に言ってもその構造、組成は極めて多様[6][7]である。研究結果に一般性を持たせるため、形成したGaAs酸化膜の構造、膜厚、組成等を明らかにする事が必要である。

第3章では、本研究で用いたGaAs酸化膜の形成法(2節)、及び形成された酸化膜の性質(3節)についてまとめる。

#### 3-2 GaAs酸化膜の形成法

後の節で述べるように、本研究で用いたGaAs酸化膜の厚さは、高々2-3nmであり、普通の選択成長で用いられているSiO<sub>2</sub>などの誘電体マスク(厚さ100-200nm)に比べて極めて薄い。従って、GaAs酸化膜の性質が酸化膜を形成する前のGaAs基板の表面の凹凸に影響を受けることが予想される。更に、GaAs基板の前処理方法により表面のストイキオメトリが変化する[8]ので、大気中で前処理した基板を単に酸素雰囲気中で加熱しただけでは、再現性良くGaAs酸化膜を形成する事は望めない。そこで、本研究では、分析&成長室で、よく規定されたGaAs表面を準備した後、試料準備室でそのGaAs表面を酸化した。以下にGaAs酸化膜の形成法を基板前処理、出発面準備、酸化膜形成の順に述べる。



### 基板前処理

本研究では基板としてGaAs(100)基板を用いた。基板をMOMBEシステムに導入する前に表面の有機物や歪み層を取ることを目的に表3-1に示す前処理を行った。

表 3-1 GaAs基板前処理の手順

プロセス	時間	備考
①濃硫酸浸漬	3～5分	室温、良く攪拌する
②超純水による流水洗浄	3分	
③スピンドライ	3分	2500rpm
④硫酸:水:過酸化水素水(30%) =3:1:1(体積)によるエッチング	1分	30℃ 良く攪拌する
⑤超純水による流水洗浄	3分	
⑥スピンドライ	3分	2500rpm

次に、クリンベンチの中で、基板を6Nのインジウム(In)によりMoブロックに貼り付けた。貼り付け時のMoブロック温度は180℃一定とした。基板を貼り付けたのちMoブロック(以下試料と呼ぶ)を試料準備室の試料ホルダに取り付けた。

### 出発面形成 (図3-1)

試料準備室を $<10^{-7}$ Torrに排気した後、トランスファロッドにより試料を分析&成長室の試料ホルダに移した。貼り付けの際用いたInに含まれている気泡を除くために、試料表面を上向きにして(下を向いていると脱ガスの際基板が落下する)300-400℃で5～10分加熱した。次に大気中でGaAs基板に生じた酸化膜を除去するため、580-610℃まで加熱し、表面を保護のために500℃以上で $As_4$ ( $1 \times 10^{-6}$ Torr)を供給した。RHEEDパターン又は質量分析計で、酸化膜の脱離を確認し、試料温度を約5分保持した後に基板温度を550℃にし、10nmのGaAsをバッファ層として成長した。成長には $As_4$ 、トリエチルガリウム(TEG)(またはトリメチルガリウム(TMG))を用いた。成長後、RHEEDにより基板表面が(2×4)構造になっていることを確認し、As照射を停止したのち、基板加熱を停止した。基板表面温度が100℃以下になった後、トランスファロッドにより試料を分析&成長室から試料準備室に移した。

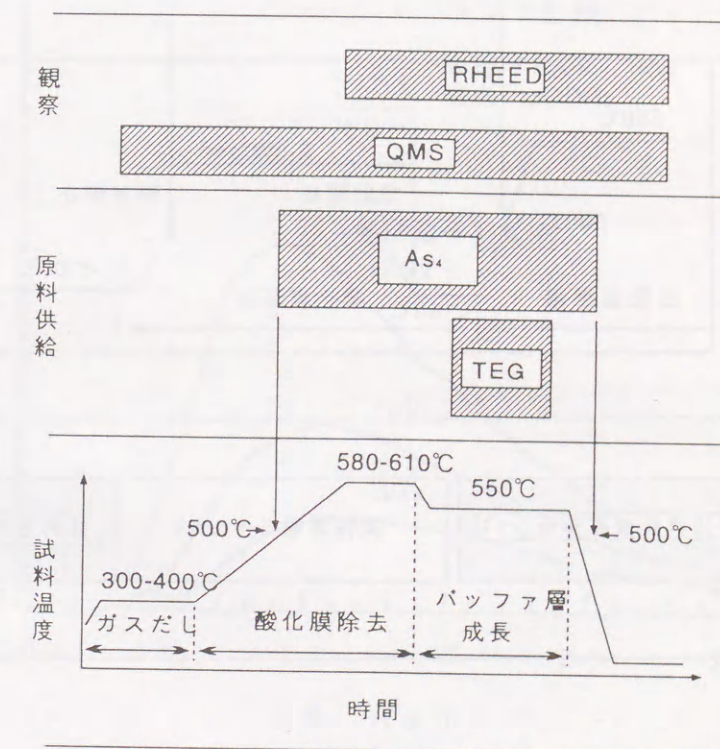


図 3 - 1 出発面準備



### 酸化膜形成 (図3-2)

酸素導入時の試料温度を一定にするために、酸素を導入する5分前からハロゲンランプの光を試料正面から照射した。次に試料準備室を真空封じ切りにすると同時に高純度(6N)酸素を試料準備室が10Torrになるまで導入し、15分間保持した(以後酸素雰囲気中で光照射した時間を酸化時間と呼ぶ)。その後、酸化を停止するためにランプを消灯し、ターボ分子ポンプで酸素を排気した。

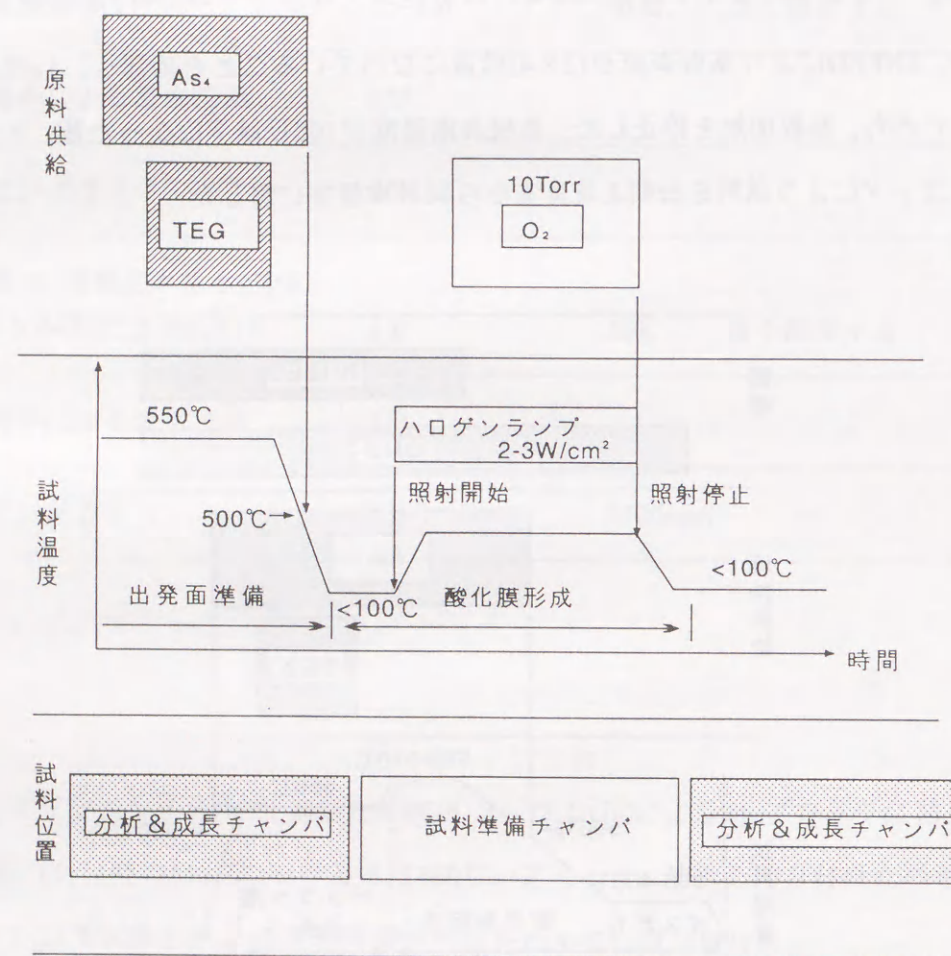


図3-2 酸化膜形成

本研究では酸素雰囲気中で基板を加熱するためにハロゲンランプを用いている。光照射により酸化膜を形成する場合、組成、膜厚が温度[3]や照射する光の波長[4]により変化する事が知られている。そこで、使用したハロゲンランプの波長スペクトル、試料表面での光パワー分布、ハロゲンランプ照射によるGaAs基板の温度上昇を以下にまとめる。

### ハロゲンランプ発光スペクトル

実験に用いたハロゲンランプの発光スペクトルを図3-3に示す。(ハロゲンランプ加熱装置の製造元である株式会社サーモ理工に測定していただいた。)  $1\mu\text{m}$ 付近にパワーのピークがある。GaAs酸化膜の作製には、電球端子間電圧50Vで実験を行った。

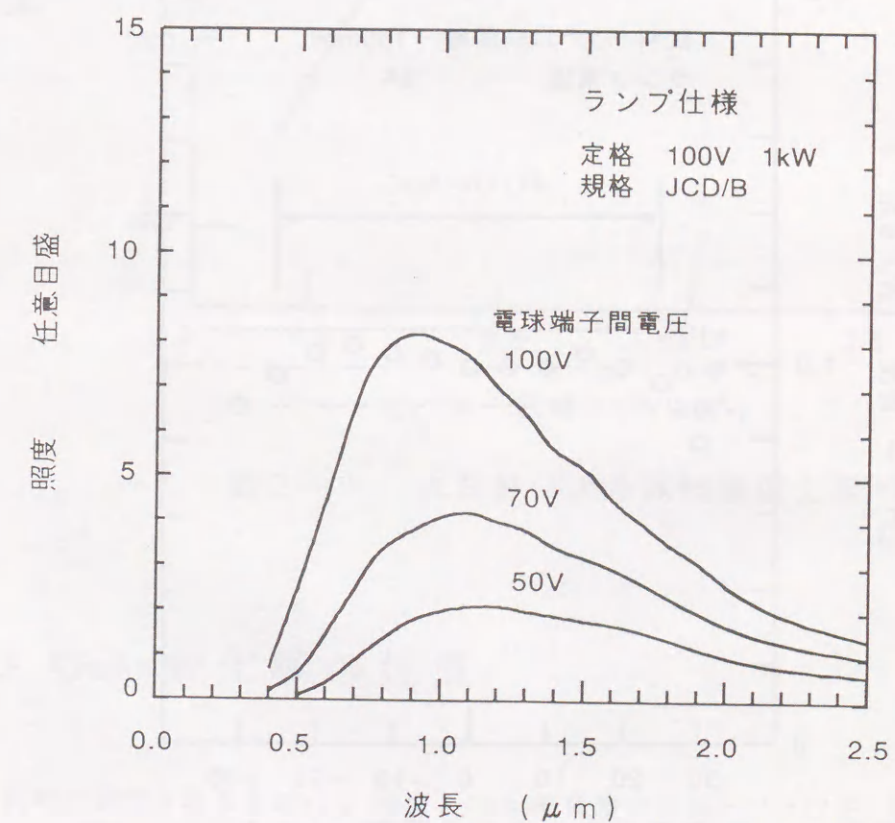


図3-3 赤外線ランプ分光放射照度

株式会社 サーモ理工の好意による



### 試料面での光パワー分布

試料温度分布はハロゲンランプの光パワーにより影響を受けるので、試料面での光パワー分布を均一にする必要がある。ハロゲンランプユニットは、2章第2節で示した様に、ランプの後ろ側に凹面鏡を備え、ランプの位置を前後する事により試料面での光パワー分布を調節できるようになっている。光パワー分布を2インチφの範囲で±10%以下になるように、凹面鏡内でのランプの位置、凹面鏡と試料の位置を調整した(実験で用いる基板サイズは最大2インチφ)。光パワー密度は、水冷されたφ1mmアパーチャを取り付けたカロリーメータにより測定した。図3-5に調整後の光パワー密度分布を示す。試料中心から半径30mmの範囲で光パワー密度の分布は±5%以下になっている。

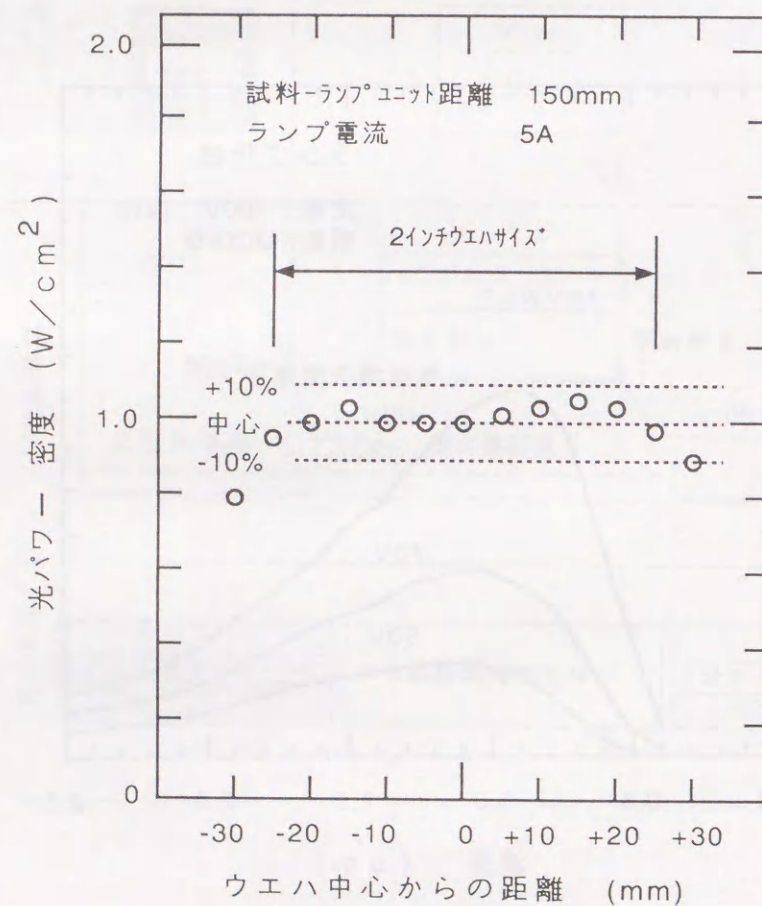


図3-4 試料表面での光パワー密度

### ハロゲンランプ照射による基板温度の上昇

試料表面温度の測定には放射温度計を用いた。ハロゲンランプの光による測定誤差をなくすため、ランプ停止後の温度の時間推移から表面温度を求めた。照射光パワーと試料表面温度の関係を図3-4に示す。

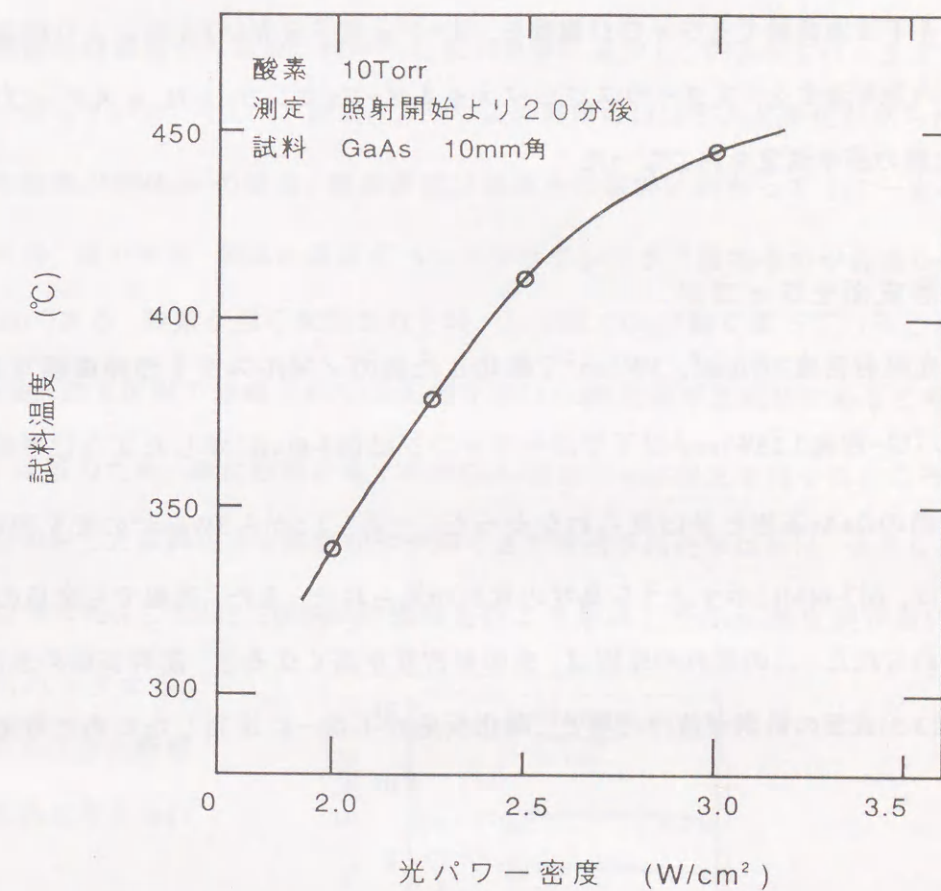


図3-5 光照射による試料温度上昇

### 3-3 GaAs酸化膜の性質

酸化時に照射される光のパワー密度とGaAs酸化膜の表面モフォロジ、厚さについて調べた結果をまとめる。前節で述べた方法で、前処理、出発面、酸化膜の形成を行った。ただし、GaAs基板のMoブロックへの貼り付けにInを用いると、貼り付けや取



り外しの際、基板を160-180℃に加熱しなければならない。試料準備室で形成したGaAs酸化膜がこの加熱により変質するのを避けるため、この節の実験では、Moブロックへの取り付けに専用の金具を用いた。酸素圧力、酸化時間はそれぞれ10Torr、15分に固定した。ハロゲンランプの光パワー密度を0(ハロゲンランプ照射無し)から3W/cm<sup>2</sup>まで変えた試料を作製した。酸化膜形成後試料をMoブロックからはずし、ノマルスキ干涉顕微鏡でモフォロジ観察を、オージェ電子分光(AES)法により酸素の深さ方向の分布測定を、スタイラスプロファイルメータ(テンコール社  $\alpha$  ステップ)でGaAs酸化膜の膜厚測定をおこなった。

#### 酸化膜形成面モフォロジ

図3-6に光照射密度2W/cm<sup>2</sup>、3W/cm<sup>2</sup>で酸化した後のノマルスキ干涉顕微鏡写真を示す。光パワー密度2.25W/cm<sup>2</sup>以下ではモフォロジは図3-6(a)に示したように平坦で、酸化する前のGaAs基板と差は見られなかった。一方、2.5から3W/cm<sup>2</sup>の光を照射した場合には、図3-6(b)に示すような島状の荒れが見られた。また、肉眼でも金色の干涉色が認められた。この荒れの原因は、光照射密度が高くなると、試料表面の温度が上昇し(図3-5)表面の砒素が抜けた事と、酸化反応が不均一に進行したためと考えられる。

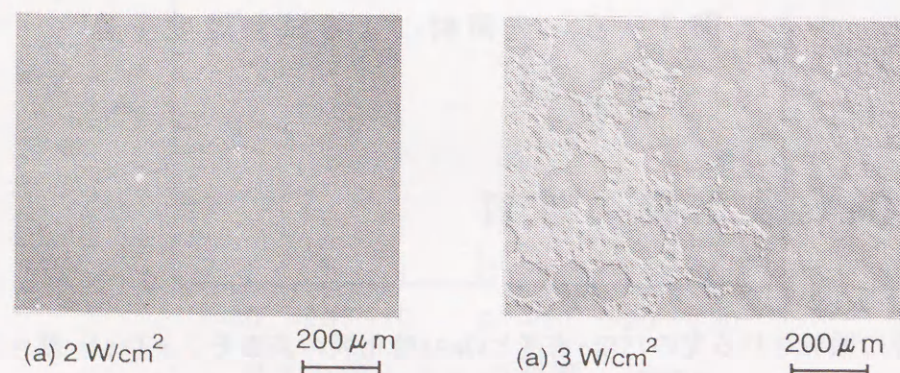


図3-6 光照射により形成したGaAs酸化膜表面

#### 深さ方向の酸素濃度

GaAs酸化膜の厚さを見積もるため、酸素の深さ方向の分布をスパッタオージェ(AES)により測定した。酸素の他にガリウム(Ga)、砒素(As)、炭素(C)の強度も測定した。スパッタレートはおよそ $6 \times 10^{-2}$  nm/secとした。図3-7に酸化時の光照射密度(a) 2W/cm<sup>2</sup>, (b) 3W/cm<sup>2</sup>の時のAES測定結果を示す。光照射密度が2W/cm<sup>2</sup>の場合(a) 酸素濃度は表面から基板に向かうに従い急激に減少し、約2nmでバックグラウンドまで落ちている。そして、砒素、ガリウムの強度にはほとんど変化が見られない。光照射密度が3W/cm<sup>2</sup>の場合、酸素濃度は表面から基板に向かってほぼ一定の値を保った後、減少する。酸素の強度がバックグラウンドまで落ちるのが表面からおよそ20nmである。酸素が強く検出される時、Asが弱くGaが強く成っていることから、3W/cm<sup>2</sup>の光照射で形成されたGaAs酸化膜はGa酸化物が主成分であると考えられる。比較のため、酸化処理を施す前のGaAs基板のAES測定を行ったところ、2W/cm<sup>2</sup>の光照射した試料の方が酸素がやや深くまで検出された事以外は、大きな差は見られなかった。これは、2W/cm<sup>2</sup>の光照射により形成したGaAs酸化膜が薄いことと、

Arスパッタする際のエッジの影響のためと考えられる。

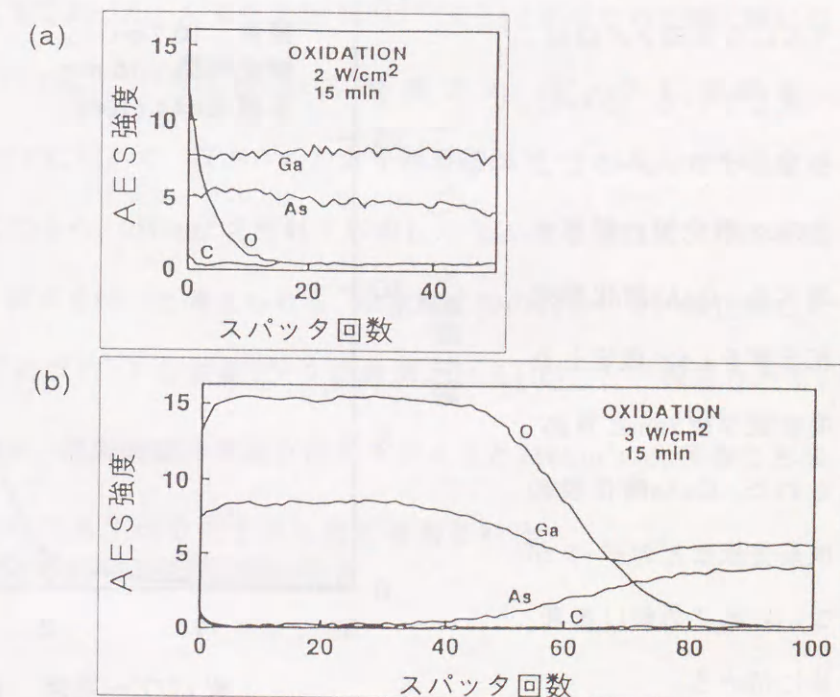


図3-7 GaAs酸化膜のAES分析



### GaAs酸化膜の厚さ

フッ酸はGaAs表面のGaAs酸化膜を選択エッチングする事が知られている[3]. 酸化膜の膜厚を測定する方法として、フッ酸によるGaAs酸化膜の選択エッチングを利用した. 手順として、酸化膜を形成した後、試料の一部をワックスなどでマスクし室温のフッ酸水溶液(フッ酸:水=1:9(体積))に2分間浸す. 次にマスクを取って、フッ酸エッチングの時に形成された段差をスタイラスプロファイルメータで測定する. ここでGaAs酸化膜は、フッ酸だけでなく水によってもエッチングされるため、マスクにはアピエゾンワックスをトリクロルメタンで溶かしたものをを用いた. 図3-8に酸化時の光照射密度と選択エッチングにより形成された段差の関係を示す. 図中の実線は傾向線である. 光照射密度が $2.25\text{W}/\text{cm}^2$ 以下の場合、ノマルスキ干涉顕微鏡ではエッチングによる段差が認められたが、スタイラスプロファイルメータの測定限界(2-3nm)以下であった. 従って光パワー密度 $2\text{W}/\text{cm}^2$ の場合、GaAs酸化膜の膜厚は、スタイラスプロファイルメータの測定限界以下だった事と、より高密度の光照射による膜厚の傾向線から、高々3nm程度と見積もられる. なお、この値は先にAESで酸素信号がバックグラウンドレベルになる深さとほぼ一致している. さらに、分光エリブソメータによりGaAs酸化膜の膜厚を調べた. GaAs酸化膜の屈折率を1.5と仮定した場合膜厚は2nmと算出された. GaAs酸化膜の波長分散などのデータがないためこの値は参考値に留める.

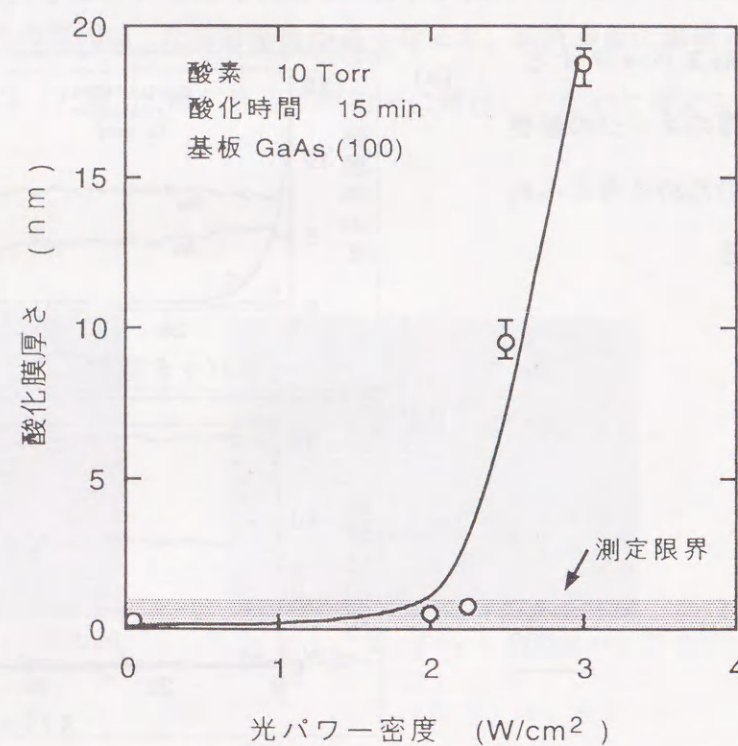


図3-8 GaAs酸化膜厚さ

### GaAs酸化膜の組成

GaAs酸化膜の組成を知るためにGaAs酸化膜の昇温脱離ピークを調べた. 2インチのGaAs(100)上に、3-2節で述べた方法で出発面を準備し酸化膜を形成した. 酸素圧力、酸化時間はそれぞれ10Torr, 15分に、酸化時のハロゲンランプの光パワー密度は $2\text{W}/\text{cm}^2$ に固定した. 酸化膜形成後、試料を分析&成長室に移し、基板を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら、試料から脱離する分子の質量分析を行った. 比較のために大気中加熱で作製したGaAs酸化膜についても昇温脱離ピークを測定した. 文献[10][11]を参考にし、 $^{69}\text{Ga}^+$ ,  $^{138}\text{Ga}_2^+$ ,  $^{91}\text{AsO}^+$ ,  $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ ,  $^{186}\text{Ga}_2\text{O}_3^+$ のピーク強度を測定した.

図3-9に光照射により形成したGaAs酸化膜のおもな昇温脱離ピークを示す.  $600^\circ\text{C}$ より温度が高くなると $^{69}\text{Ga}^+$ ,  $^{138}\text{Ga}_2^+$ ,  $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ の強度に鋭いピークが見られた( $^{69}\text{Ga}^+$ により高温側でもう一つピークが見られるがこれは基板の貼り付け不良によるものである).  $^{91}\text{AsO}^+$ ,  $^{186}\text{Ga}_2\text{O}_3^+$ の強度は実験した範囲ではノイズレベル以下であった. 大気中加熱( $180^\circ\text{C}$ で20分)で形成された酸化膜についても、 $^{69}\text{Ga}^+$ ,  $^{138}\text{Ga}_2^+$ ,  $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ のみ観測され、ピークも光照射の場合と同じく $600^\circ\text{C}$ 付近に現れた. 観測された分子種や脱離ピークの見られた温度がほぼ一致していることから、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 光照射で形成したGaAs酸化膜は大気中で形成した酸化物[9]に近い組成を持つと考えられる. 砒素酸化物の割合が多い酸化膜の昇温脱離では、 $^{91}\text{AsO}^+$ のブロードな脱離ピークが観測される[10]ことが報告されている. 文献[10], AES測定, 昇温脱離の実験を併せて考えると $2\text{W}/\text{cm}^2$ の光照射で形成したGaAs酸化膜は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を主成分とするものと推測される.



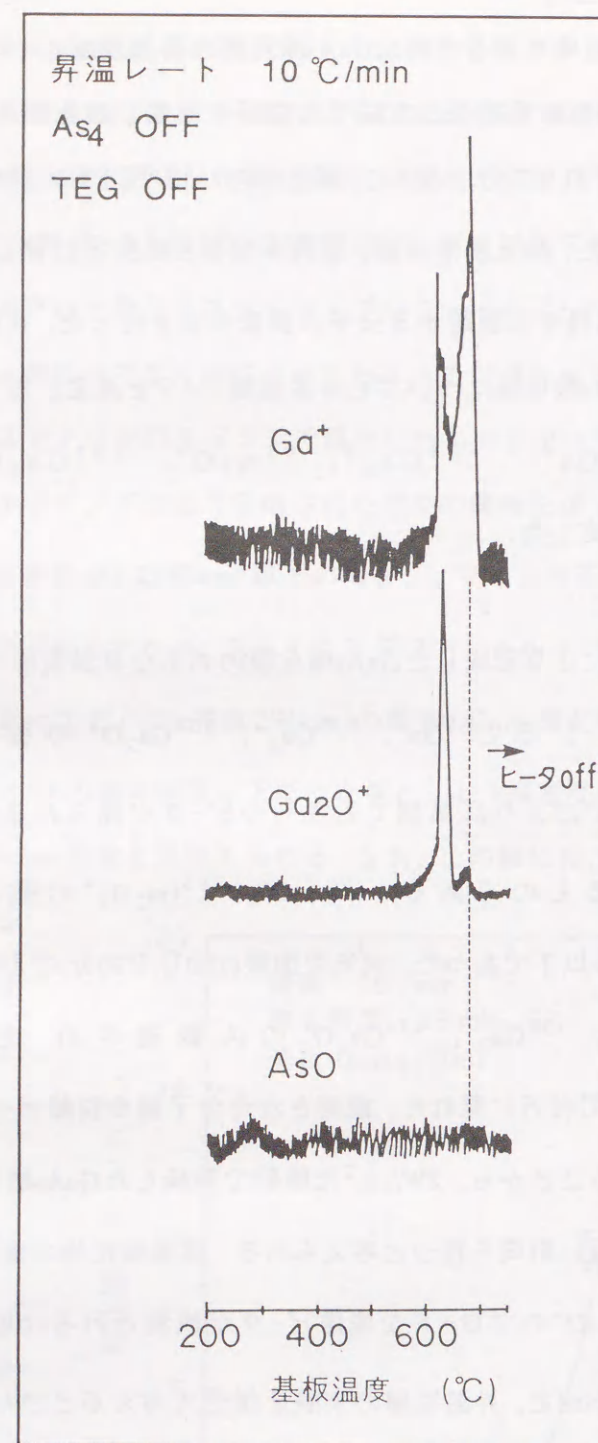


図3-9 GaAs酸化膜の昇温脱離

## 3-4 結言

GaAs酸化膜を再現性よく作製するために、分析&成長室でよく規定されたGaAs表面を準備した。次に、試料準備室でその表面を高純度酸素に曝しながらハロゲンランプ光を照射する事により酸化膜を形成した。酸化膜のモフォロジは、試料面上の光パワー密度 $<2\text{W}/\text{cm}^2$ 、酸素圧力10Torrが良好であった。この条件で作製されたGaAs酸化膜の膜厚は種々の測定から高々3nmである事がわかった。酸化膜の組成は、昇温脱離の実験などにより、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を主成分とすると考えられる。

## 第3章参考文献

- [1] 長谷川英機: "III-V族半導体の陽極酸化と膜の特性", 応用物理, 47, 441 (1978).
- [2] G.M.Metze, H.M.levy, D.W.Woodard, C.E.C.Wood and L.F.Eastaman: "GaAs integrated circuits by selective-area molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 37, 628 (1980)
- [3] J.Saito, K.Nanbu, T.Ishikawa, and K.Kondo: "GaAs surface cleaning by thermal oxidation and sublimation in molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys., 63, 404 (1988)
- [4] S.Ingre, W.M.Lau and N.S.McIntyre: "An x-ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces", J. Vac. Sci Technol. A4, 984 (1986)
- [5] H.Kawanishi, Y.Sugimoto, and T.Ishikawa: "In-situ patterning and overgrowth for the formation of buried GaAs/AlGaAs single quantum-well structure", Appl. Phys. Lett., 60, 365 (1992)
- [6] イ・エス・クリコフ: "酸化物の熱力学" モスクワ<冶金>1986年, 日ソ通信社(和歌山, 日本)(1987)



- [7] C.D.Thurmond, G.P.Schwartz, G.W.Kammlott, and B.Schwartz: "GaAs oxidation and the Ga-As-O equilibrium phase diagram", J. Electrochem., Soc., 127, 1366 (1980)
- [8] 免田和典: "分子線エピタキシャル成長用GaAs基板の表面処理方法", 応用物理, 58, 1520 (1989)
- [9] R.P.Vasquez, B.F.Lewis, and F.J.Grunthaner: "X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxide removal mechanism of GaAs (100) molecular beam epitaxial substrates in in-situ heating", Appl. Phys. Lett., 42, 293 (1983)
- [10] A.J.SpringThorpe and P.Mandeville: "Mass spectrometry during molecular-beam epitaxy: An alternative to reflection high-energy electron diffraction", J. Vac. Sci. Technol., B6, 754 (1988)
- [11] K.Tone, Y.Ide and M.Yamada: "Characterization of GaAs -(100) surface photo-oxide formed by visible-light irradiation", Jpn. J. Appl. Phys., 31, L721 (1992)

## 4章 GaAs酸化膜のMOMBE条件下での安定性

### 4-1 緒言

GaAs酸化膜をマスクとしたMBEやMOCVD法によるGaAs選択成長では, GaAs酸化膜の上に多結晶GaAsが堆積する事が報告されている[1][2]. GaAs酸化膜の上に多結晶の堆積が起こると, 装置内で多結晶を除去する事が困難なため, 選択成長の真空一貫化を進める上で障壁となる. 成長選択性の劣化は, ①マスク上での成長原料の吸着と分解, ②分解生成物のマスクへの吸着, ③分解生成物を核とする結晶成長, または分解生成物とマスク材料との反応によるマスク材料の分解または変質の順に進行すると考えられる. MOMBE成長条件下でのGaAs酸化膜について, ①から③の過程が明らかになれば, GaAs酸化膜を選択成長用マスクとして用いる時の, 結晶成長, 酸化膜形成条件の最適化を行うのに大いに役立つ. 更に①から③の過程に対する理解は, GaAs酸化膜のプロセス材料としての応用を広げるために役立つ. これまで, GaAs酸化膜に関する研究は様々な観点から行われていたにもかかわらず, MOMBE成長条件下に置かれたGaAs酸化膜の振る舞いに関する研究はなされていない. III-V化合物半導体以外の分野ではわずかに, Si酸化膜とGa原子との反応が報告[3]されているにすぎない.

この章では, GaAs酸化膜のMOMBE条件下での熱的安定性に関して, GaAs酸化膜と成長原料との反応という観点から論ずる. 第2節でMOMBE成長条件下に曝されたGaAs酸化膜の表面の変化について述べ, 第3節で, GaAs表面とGaAs酸化膜表面での原料の分解について比較する. 第4節で成長原料がGaAs酸化膜の分解や脱離に与える影響について述べる. 第5節で酸化膜脱離過程のAFM観察結果を示すとともに, MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性を決める機構について論ずる.



## 4-2 MOMBE 成長前後でのGaAs酸化膜形成領域の構造変化

これまで、MOMBE成長条件下にGaAs酸化膜が置かれた時、どのような現象が起こるか系統的な研究はされていない。ここでは、GaAsのMOMBE成長を行うのと同じ環境に置かれたGaAs酸化膜の表面のモフォロジ、構造の変化について述べる。

実験手順を図4-1に示す。半絶縁性GaAs(100)基板を用いた。基準面を得るために、基板をMoブロックにInで貼り付ける時に2-3mm角のGaAsへき開片をInにより基板上に貼り付けシャドーマスクとした(図4-1-①)。試料を試料準備室の試料ホルダに取り付け、 $<10^{-7}$ Torrに排気した後、試料を分析&成長室の試料ホルダに移した。分析&成長室で規定されたGaAs表面を準備し、試料準備室においてGaAs酸化膜を形成した(図4-1-②)。酸化膜形成時の光パワー密度は $2\text{W}/\text{cm}^2$ 、酸素圧力10Torr、酸素中光照射時間は15分とした。GaAs酸化膜を形成した領域に堆積したGaAsの膜厚をGaAs上それと比較するために、アルゴンイオンガンにより酸化膜の一部に窓( $0.4\times 1.2\text{mm}$ )を開けた。イオンガンによるGaAs酸化膜のエッチングは、加速電圧 2kV、アルゴン導入圧力  $2\times 10^{-7}$ Torr、エッチング時間1-3秒で行った。(図4-1-③)。試料を分析&成長室の試料ホルダに移し、試料温度を一定( $400\text{-}610^\circ\text{C}$ )に保持してから、トリエチルガリウム(TEG)、砒素( $\text{As}_4$ )を10分間照射した。TEG、 $\text{As}_4$ の照射密度は圧力換算でそれぞれ、 $7\times 10^{-7}$ Torr、 $1\times 10^{-6}$ Torrとした。原料の供給の前後で、GaAs酸化膜を形成した領域のRHEED パタン(電子線入射方向 $[011]$ 、 $[0\bar{1}1]$ )を観察した。RHEEDの電子線の影響を避けるため、原料供給中はRHEED装置を停止させた(図4-1-④)。次に、試料をMOMBE装置から取り出し、シャドーマスクをはずし、各領域とシャドーマスクとの境界に形成された段差( $t_{\text{GaAs}}$ と $t_{\text{oxide}}$ )をスタイラスプロファイラメータ(テンコール社  $\alpha$  ステップ)で測定した。また、ノマルスキ干渉顕微鏡により各領域のモフォロジを観察した。

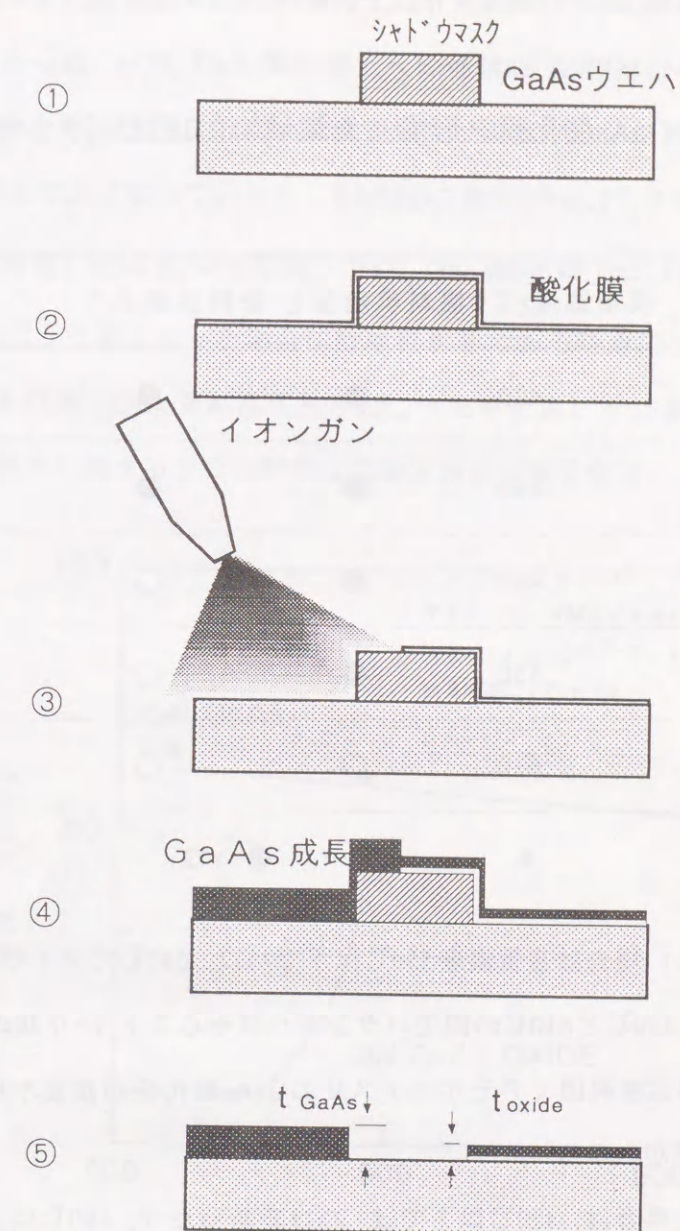


図4-1 成長選択性



GaAs酸化膜にTEG, As<sub>4</sub>を供給した場合(原料供給あり)と供給しない場合(原料供給なし)のRHEEDパタンの温度依存性を表4-1にまとめる。

表4-1 GaAs酸化膜を形成した領域のRHEEDパターン変化

成長温度(℃)	原料供給なし	原料供給あり
400	●	●
420	●	●
480	●	○
550	●	○
610	○	○

●ハ口      ○2×4

原料を供給しない場合は基板温度550℃以下でハ口、610℃でストリーク状の(2×4)パターンを示した。550℃と610℃の間でパターンがハ口からストリーク状の(2×4)になったことから、この温度範囲でアモルファス状のGaAs酸化膜が表面から脱離し、GaAsの表面が現れた事がわかる。

原料を照射した場合は、420℃以下では、ハ口であったが、480℃以上ではストリーク状の(2×4)パターンが観察された。400-610℃の範囲すべて、GaAs酸化膜を残した領域、窓を開けた領域ともノマルスキ干渉顕微鏡で見た範囲では鏡面であった。

MOCVD, MBEでの選択成長[1][2][8]のような多結晶の堆積はみられなかった。

RHEEDパターンとモフォロジの変化は、成長原料を供給した場合にはGaAs酸化膜が420-480℃と、供給しない場合に比べ低い温度で、基板表面から脱離したことを示唆している。

図4-2に各領域に堆積(成長)したGaAsの膜厚( $t_{\text{GaAs}}$ ,  $t_{\text{oxide}}$ )の温度依存性を示す。GaAs表面に成長したGaAsの膜厚には、400-610℃の範囲で、顕著な温度依存性が見られなかった。一方、GaAs酸化膜上への堆積(成長)膜厚は420℃以下では検出限界以下であったが、420℃より高い温度領域では温度が高いほど、GaAs表面に成長したGaAsの膜厚に近くなっていった。RHEEDの結果(表4-1)と併せて考えると、原料(TEG, As<sub>4</sub>)を照射した場合、420℃以下では、GaAs酸化膜上にはGaAsの堆積が起こらないが、420℃より高くなった場合には原料供給のある時点でGaAs酸化膜が表面から脱離し、その後にGaAs単結晶成長が起こった事を表している。そして、原料の供給から酸化膜の脱離するまでの時間は温度とともに短くなることがわかった。

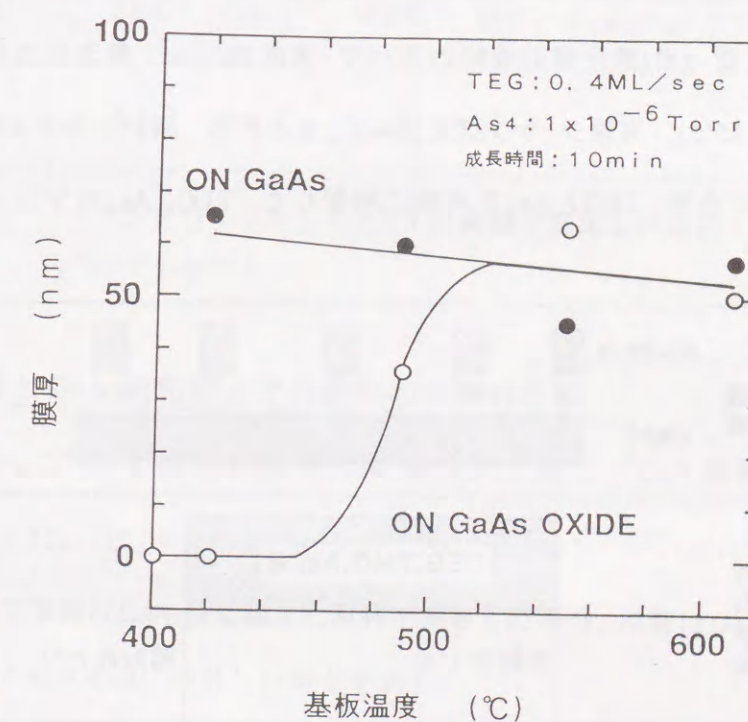


図4-2 GaAsの成長選択性

以上の結果をまとめると、MOMBE成長で、GaAs酸化膜上に多結晶の堆積を起こさずに、GaAsの選択成長ができる温度範囲があることがわかった。更に実験結果は、選択性の失われる温度範囲では、MBEやMOCVD法と異なり、酸化膜のあったところにGaAs単結晶成長が起こった事を示唆している。



### 4-3 GaAs酸化膜上での成長原料の分解

MOMBE法など原料に有機金属などの化合物をもちいる結晶成長では、結晶成長が起こるためには、化合物が分解して結晶を構成する原子が供給されなければならない。MOMBE法では化合物の分解が基板表面だけで起こるので、基板から脱離する分子、ラジカルの種類や速度を調べることで結晶成長の過程を知ることができる。この節では、原料を試料に照射した時に試料から脱離する分子種を質量分析法により観察し、成長原料のGaAs酸化膜の表面とGaAs表面で分解の違いを比較する。

実験には2インチφの半絶縁性GaAs(100)基板を用いた。試料としてGaAsの砒素安定化面((2×4)構造)[7]とGaAs酸化膜表面を準備した。GaAs酸化膜の形成は第3章2節で述べた方法に従った(酸化膜形成時の光パワー密度2W/cm<sup>2</sup>, 酸素圧力10Torr, 酸素中光照射時間は15分)。実験シーケンスを図4-3にまとめる。試料は分析&成長室において100℃に保った後、TEGとAs<sub>4</sub>を同時に照射した。TEG, As<sub>4</sub>のフラックスは圧

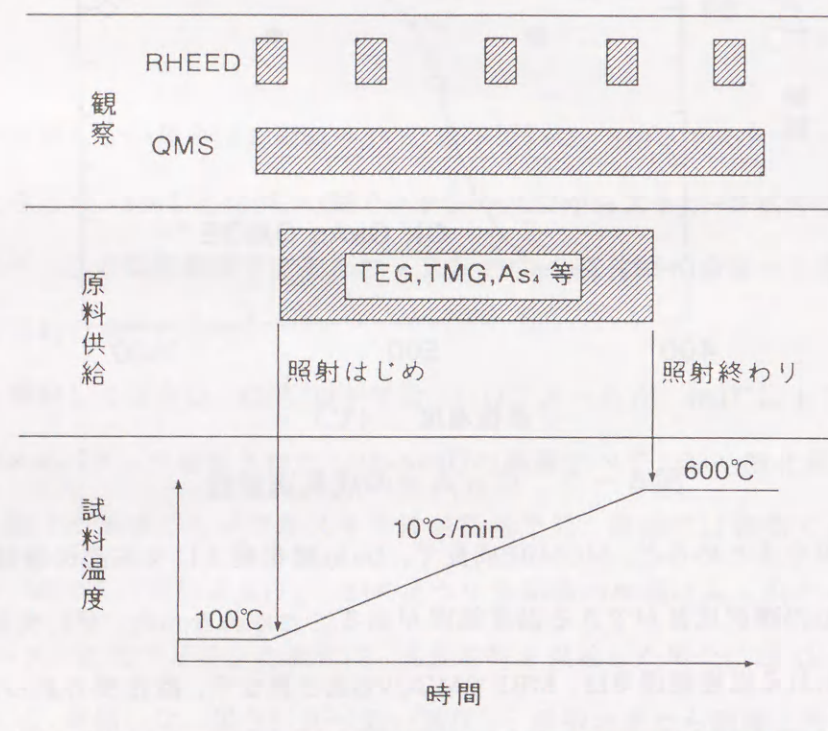


図 4-3 熱分解観察の実験シーケンス

力換算でそれぞれ、 $7 \times 10^{-7}$  Torr,  $1 \times 10^{-6}$  Torrとした。温度、フラックスが一定になった後、試料温度を100℃から10℃/minの割合で昇温しながら、脱離分子種の質量分析を行った。TEG, As<sub>4</sub>の主なフラグメントピーク及び測定したピークを表4-2にまとめる。質量分析と同時に、RHEEDによる表面構造の観察を行った(RHEEDの電子線により表面反応が乱されないように、観察以外はRHEED装置を停止した)。

表4-2 成長原料のフラグメントピーク

親分子	フラグメントピーク						
TEG	TEG <sup>+</sup>	DEG <sup>+</sup>	MEG <sup>+</sup>	Ga <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6-m</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>4-n</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
As <sub>4</sub>	As <sub>4</sub> <sup>+</sup>	As <sub>3</sub> <sup>+</sup>	As <sub>2</sub> <sup>+</sup>	As <sup>+</sup>			

\*アンダラインをしたピークは実験で測定したもの

\*m=0-6, n=0-4

### GaAs表面とGaAs酸化膜上での原料の分解の比較

試料にAs<sub>4</sub>とTEGを同時に供給した場合の<sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>強度の温度依存性を図4-4に、ピーク強度比(<sup>150</sup>As<sub>2</sub><sup>+</sup>/<sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>127</sup>DEG<sup>+</sup>/<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>)を図4-5示す。図で実線はGaAs酸化膜上に原料を照射した場合、点線はGaAs酸化膜を形成する前のGaAs(2×4)面に照射した場合を表す。

(2×4)面の場合、<sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>の強度に関して、300℃以下では温度依存性は顕著ではない。しかし、300℃から400℃の間では温度が高いほど強度が顕著に減少した。400℃より高温側では、強度の温度依存性は弱く、400℃の時とほぼ同じ値を示した(図4-4)。強度の比(<sup>150</sup>As<sub>2</sub><sup>+</sup>/<sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>127</sup>DEG<sup>+</sup>/<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>)は、300℃より低温側ではほとんど温度依存性が見られないが、300℃より高温側では顕著な



温度依存性が現れた(図4-5). RHEEDパターンは, 300℃以下では, 出発面と同じ(2×4)構造であった, そして $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{69}\text{Ga}^+$ の強度に大きな変化が見られた300℃-400℃の範囲では一時的なパターンが現れたが, 温度が高くなるに従い(2×4)構造があらわれた. 400℃より高温側でRHEED振動が観察された.

RHEEDパタンの変化から, GaAs(2×4)表面では300℃より高温側でTEG,  $\text{As}_4$ の吸着, 分解が起こりGaAsの結晶成長が起こることがわかる. マススペクトルのパタン(強度比)は分子種に固有である[4]. 従って, 図4-5の300℃より高温で強度比が変化したことはRHEEDによる結果と矛盾しない. また, 図4-4の300℃より高温で見られた $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{69}\text{Ga}^+$ 強度の減少はRHEEDの結果と併せて考えると, 結晶成長により

TEG,  $\text{As}_4$ が消費されたため, 再脱離する量の減少を反映したものと考えられる.

一方GaAs酸化膜の場合,  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{69}\text{Ga}^+$ ともに(2×4)面で見られたような, 顕著な温度依存性は見られなかった(図4-4). 更に,  $^{150}\text{As}_2^+ / ^{75}\text{As}^+$ ,  $^{127}\text{DEG}^+ / ^{69}\text{Ga}^+$ にもほとんど温度依存性が見られなかった(図4-5).

RHEEDパターンは実験を通してハロであった. 図4-4の $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{69}\text{Ga}^+$ の値と

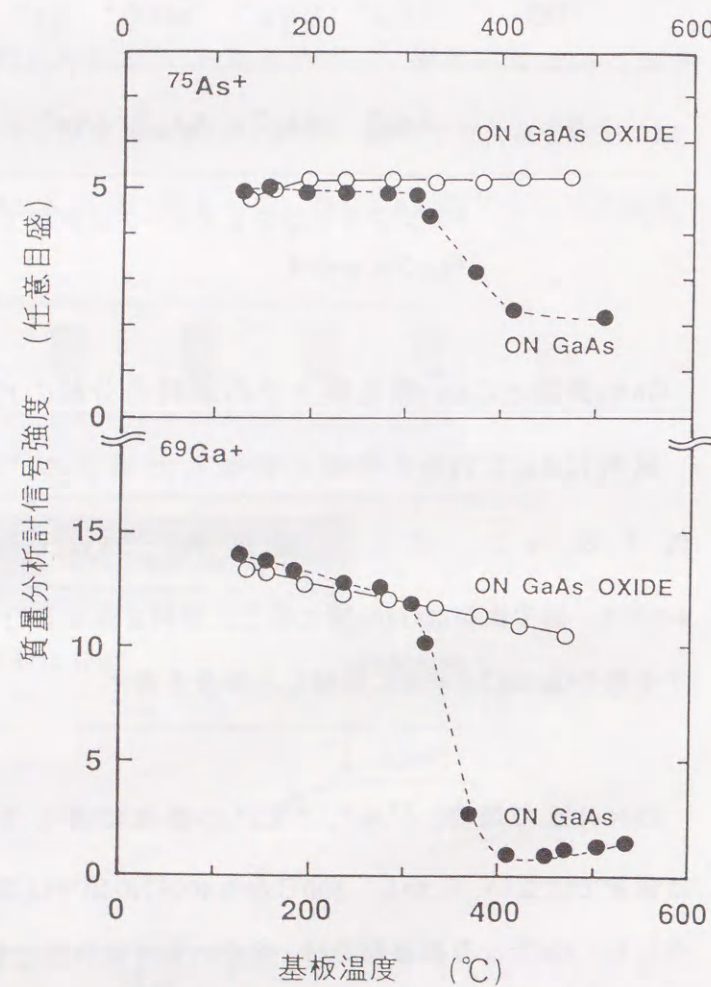


図4-4 TEG,  $\text{As}_4$ の分解 (1)

QMSの $\text{As}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ の信号強度を基板温度の関数としてプロットした。

図4-5 の $^{150}\text{As}_2^+ /$

$^{75}\text{As}^+$ ,  $^{127}\text{DEG}^+ /$

$^{69}\text{Ga}^+$ の値が, GaAs

表面で結晶成長の起こらない(すなわち表面で

TEG,  $\text{As}_4$ の分解が起こ

らない)温度領域(<300℃)の値とほぼ一致する.

従って, GaAs酸化膜表面では, GaAs表面より

高い温度領域まで, TEG,  $\text{As}_4$ は分解せずに再脱

離する事がわかる.

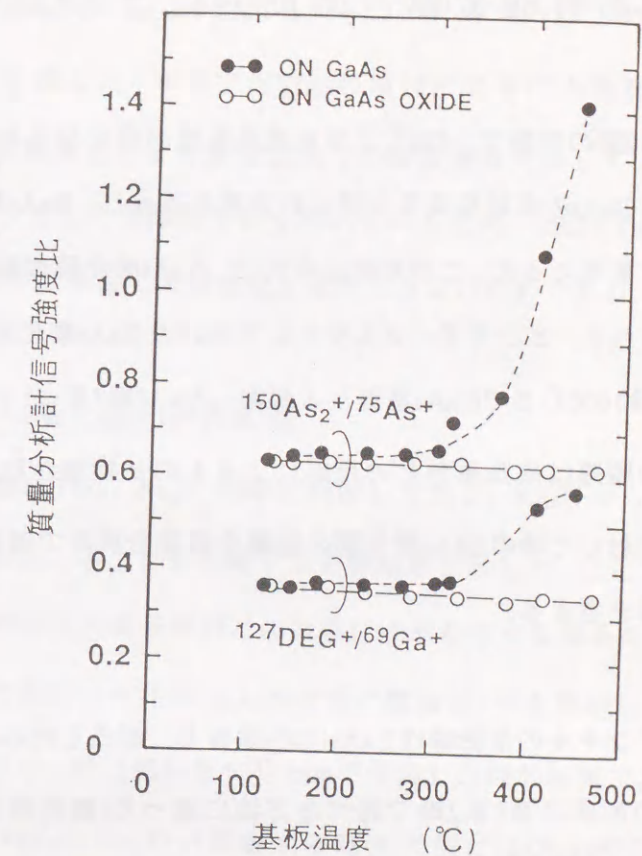


図4-5 TEG,  $\text{As}_4$ の分解 (2)

$\text{As}_4$ , TEGの252 m/eピークの強度比を基板温度の関数としてプロットした。

以上をまとめると, ①GaAs表面とGaAs酸化膜表面とも300℃以下では, 照射された, TEGや $\text{As}_4$ は分解せずに再脱離する. ②300℃以上では, 照射された, TEGや $\text{As}_4$ はGaAs表面では吸着, 分解が起こり結晶成長が進むのに対して, GaAs酸化膜表面ではほとんど分解, 吸着せずに反射される. 前節でGaAs酸化膜を用いて良好な選択比で選択成長ができたのは, 同じ温度でもMOMBE条件下では, 表面による原料の分解のしやすさが著しく異なるためであるといえる. そして, GaAs酸化膜をマスクとした選択成長が実現できる最低の温度は, GaAs表面とGaAs酸化膜上で原料の分解速度に差の現れる温度(TEG,  $\text{As}_4$ の組み合わせでは300℃)と予測される. 温度の上限に関しては次節以下に述べる.



#### 4-4 有機金属との反応によるGaAs酸化膜脱離

第2節の実験で、420℃よりも成長温度が高くなると、GaAs酸化膜を形成した領域にもGaAsの単結晶成長が見られる事を述べた。GaAs酸化膜がアモルファス状であることを考えると、この単結晶成長は、GaAs酸化膜が脱離した後に起こったものと考えられる。ところで、マスクとして用いたGaAs酸化膜は、成長原料を供給しない時は、約600℃までGaAs基板から脱離しない(第3章)ので、成長原料供給時のGaAs酸化膜の脱離は成長原料との反応によるものと推測される。ここでは、TEGやAs<sub>4</sub>などを照射した時のGaAs酸化膜の脱離を質量分析計で観測した結果をもとにこの反応の機構を考える。

2インチφの半絶縁性GaAs(100)基板上に形成したGaAs酸化膜を用いた。GaAs酸化膜の形成は第3章2節で述べた方法に従った(酸化膜形成時の光パワー密度2W/cm<sup>2</sup>、酸素圧力10Torr、酸素中光照射時間は15分)。酸化膜形成後、試料を分析&成長室の試料ホルダに取り付け、成長原料(TEG, As<sub>4</sub>, Ga)を照射しながら、GaAs酸化膜、TEG, As<sub>4</sub>のフラグメントピークの強度を測定した。表4-3に、本節で着目したフラグメントピークをまとめる。

表4-3 本節で着目したフラグメントピーク

親分子	フラグメントピーク	
GaAs酸化物	<sup>154</sup> Ga <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	(注1)
TEG	<sup>69</sup> Ga <sup>+</sup>	(注1)
As	<sup>150</sup> As <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>75</sup> As <sup>+</sup>

(注1)<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>はGaAs酸化膜のフラグメントピークであると同時に、TEGのそれでもある。本実験で扱うTEGの照射密度の範囲では、GaAs酸化膜の<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>強度はTEG

に比べ無視できるくらい弱い。そこで、GaAs酸化膜のピークとして<sup>154</sup>Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup>を、TEGのピークとして<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>を選んだ。本節ではTEGの照射密度を圧力換算で表さずに、GaAsの成長がTEGの供給律速となる温度領域での成長速度で表している。これは、ビームフラックスモニタとして電離真空計を用いているため、TEGとGaの照射密度を比較する際、圧力換算では単純に照射密度を比較できないためである。

##### (1)成長原料照射下でのGaAs酸化膜の昇温脱離

本章のはじめに、GaAs酸化膜にTEG, As<sub>4</sub>を同時に照射した場合、420℃から480℃の間で、GaAs酸化膜の脱離が起こることを示唆する実験結果を示した。ここでは、GaAs酸化膜脱離温度を下げたのがどの成長原料との反応によるものかを知るために、TEG, As<sub>4</sub>をそれぞれ単独で照射した時のGaAs酸化膜の脱離ピークを測定した結果をまとめる。図4-6に結果を示す。図は試料を10℃/minで昇温した時の結果である。TEG, As<sub>4</sub>どちらも照射しない時(a)とAs<sub>4</sub>だけ照射する時(b)の間にはGaAs酸化膜の脱離温度に差はみられず、約610℃であった。図には示していないが、As<sub>4</sub>照射密度を10<sup>-5</sup>Torr台まで増やしても酸化膜脱離温度に変化は見られなかった。更に、昇温レートを1から30℃/minの範囲で変化させても、脱離温度に大きな差は見られなかった。脱離温度は、大気中加熱で形成したGaAs酸化膜の脱離温度[5]に一致している。

一方、TEGを照射した時には、GaAs酸化物の脱離は500℃で観測された。脱離の観測される温度は、基板の昇温レートや、供給するTEGの照射密度により著しく変化した(詳細は後で述べる)。図4-6(c)の時に観測された<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>強度の温度依存性を<sup>154</sup>Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の強度と併せて図4-7に示す。<sup>154</sup>Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup>のピークが現れると同時に<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>の強度が急激に減少している。先の節で述べたように、<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup>の強度はGaAs酸化膜で再脱離したTEGの量を反映すると考えられる事から、GaAs酸化膜の脱離が始まると同時に、表面へのTEGの吸着、分解が顕著になることがわかる。以上のことから、成長選択性の劣化は、TEGとGaAs酸化膜の反応による事がわかった。



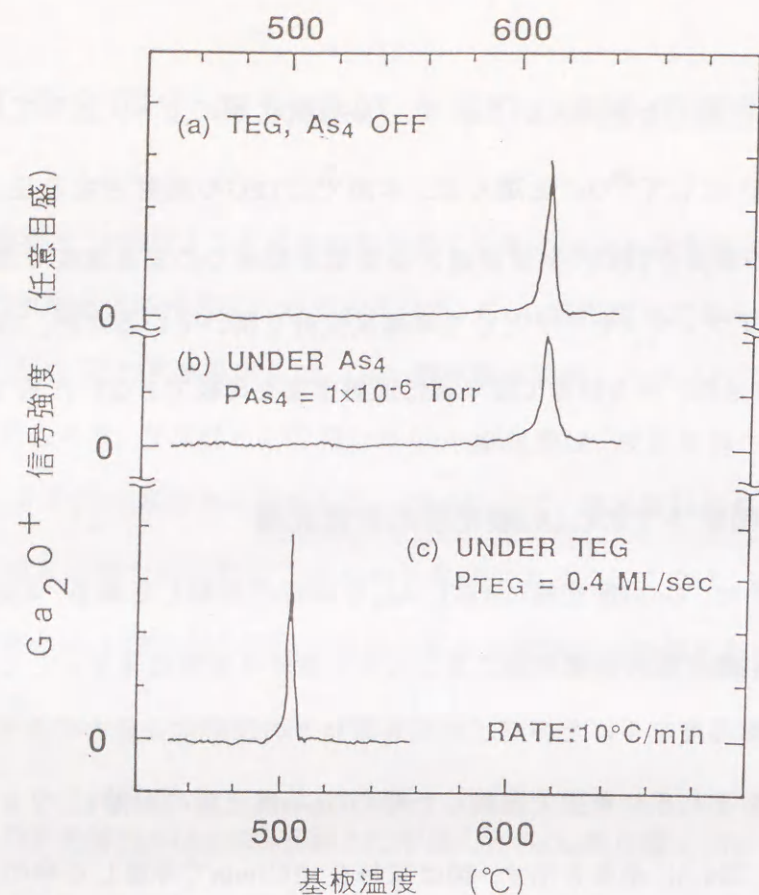


図4-6 成長原料照射下でのGaAs酸化膜の昇温脱離スペクトル

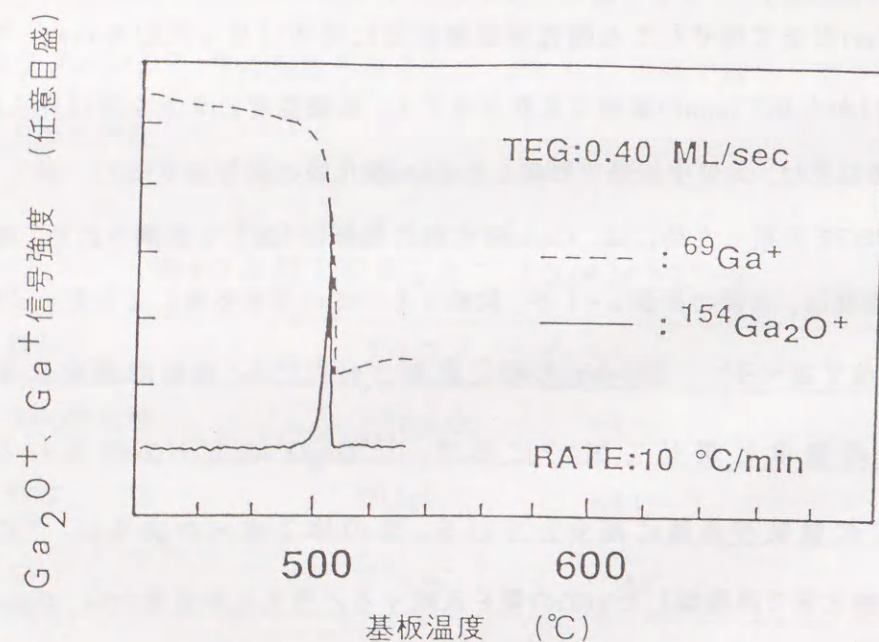


図4-7 GaAs酸化膜脱離とTEGの分解

## (2) TEG照射下でのGaAs酸化膜脱離

GaAs酸化膜の脱離は照射するTEGの密度、昇温レートにより顕著に変化した。ここでは、現象を単純にするためと、成長に近い条件でのTEGとGaAs酸化膜の反応を知るために、一定温度に保たれたGaAs酸化膜にTEGを照射した時のGaAs酸化膜の脱離を観察した結果をまとめる(先の昇温脱離スペクトルをとる時には試料の温度を一定の速さであげている)。さらに、MBE法との比較のために、GaAs酸化膜にGaを照射した場合の結果も併せて示す。

実験のシーケンスを図4-8に示す。GaAs酸化膜を形成した後に、試料を分析&成長室に移す。次に試料温度を所定の温度に設定し、温度が安定した後にTEG(もしくはGa)を照射し、QMSにより脱離分子の測定を行った。その後、サーマルクリーニング、GaAsバッファ層成長(約10nm)の後、再びGaAs酸化膜を形成した。図4-9に540°Cに保ち、

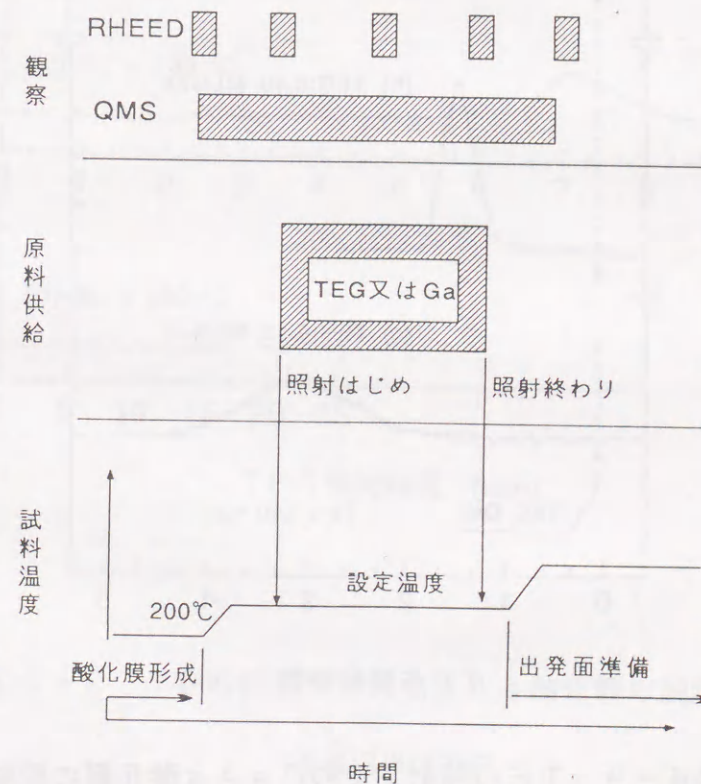


図4-8 定温脱離シーケンス



TEG照射密度を変化させた時の $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ の強度をTEG照射時間の関数として示す。TEGを照射してからしばらく間をおいて、 $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ の強度にピークが観測される。そして、TEGの照射密度が高いほど、TEG照射開始から、 $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ のピークが現れるまでの時間は短く、鋭いピークが見られる。

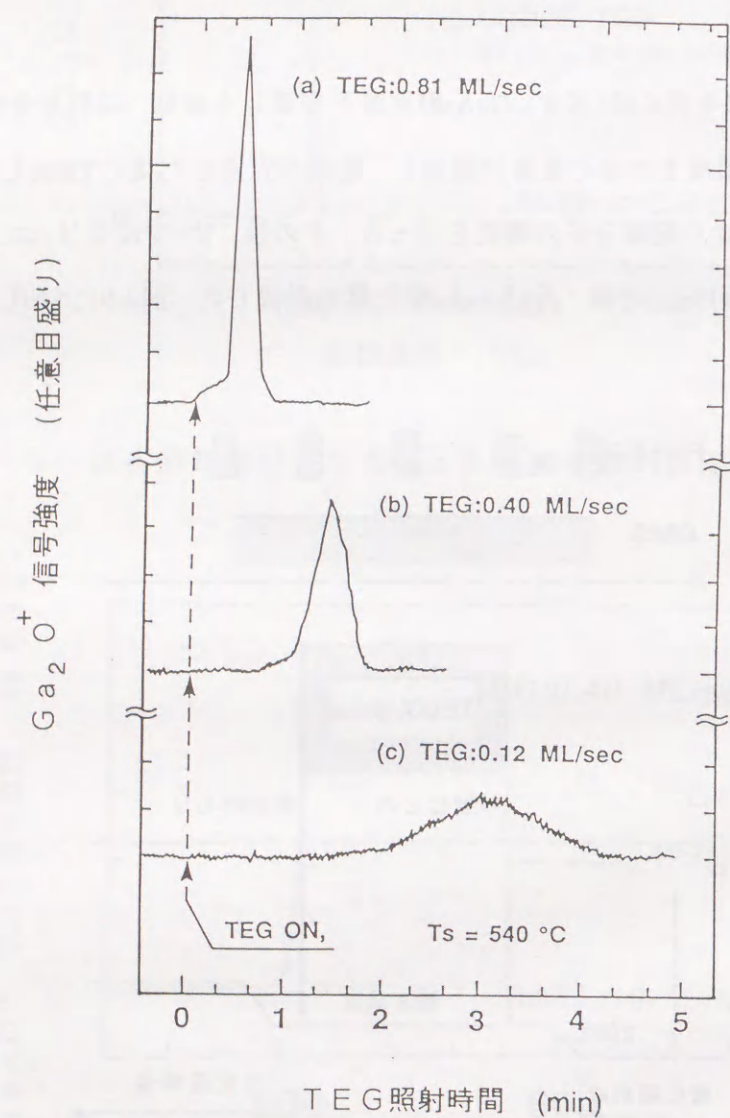


図4-9 TEG照射下でのGaAs酸化膜の脱離  
TEG照射密度（供給速度）依存性

図4-10にTEG照射密度を一定に保ち、種々の試料温度に対する $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ の強度をTEG照射時間の関数として示す。TEG照射の照射密度と試料温度が高くなるほど、TEGを照射してから $^{154}\text{Ga}_2\text{O}^+$ のピーク現れるまでの時間は短くなり、脱離も短時間で終わる。

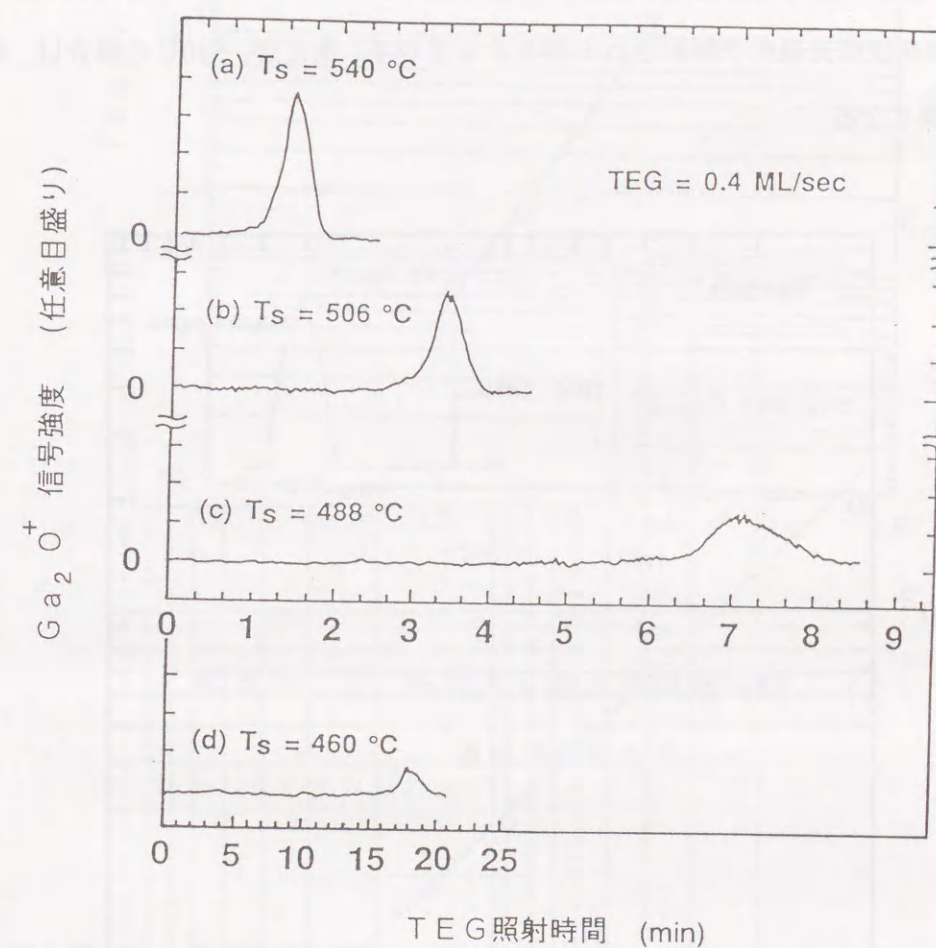


図4-9 TEG照射下でのGaAs酸化膜の脱離  
基板温度依存性



図4-9, 10の結果を定量的に見るために, マスク耐久時間 $T_d$ をTEG照射を始めてからGaAs酸化膜の脱離強度がピークとなるまでの時間で定義した.  $T_d$ とTEG照射密度, 基板温度との関係を図4-11, 12に示す.

図4-11の点線は傾き-1の直線である. 基板温度が540℃一定の場合,  $T_d$ はTEG照射密度に反比例する傾向が見られる. 言い換えれば, 一定量のTEGドーズ(TEG照射密度と照射時間の積)後, GaAs酸化膜の脱離強度がピークとなる事を表している. GaAs酸化膜が脱離するまでは成長選択性が保たれると考え, 図4-11の結果は, 選択成長できるGaAs膜厚は成長温度で制限される事を示している. 例えば, 540℃の場合は, 30-40MLが上限となる.

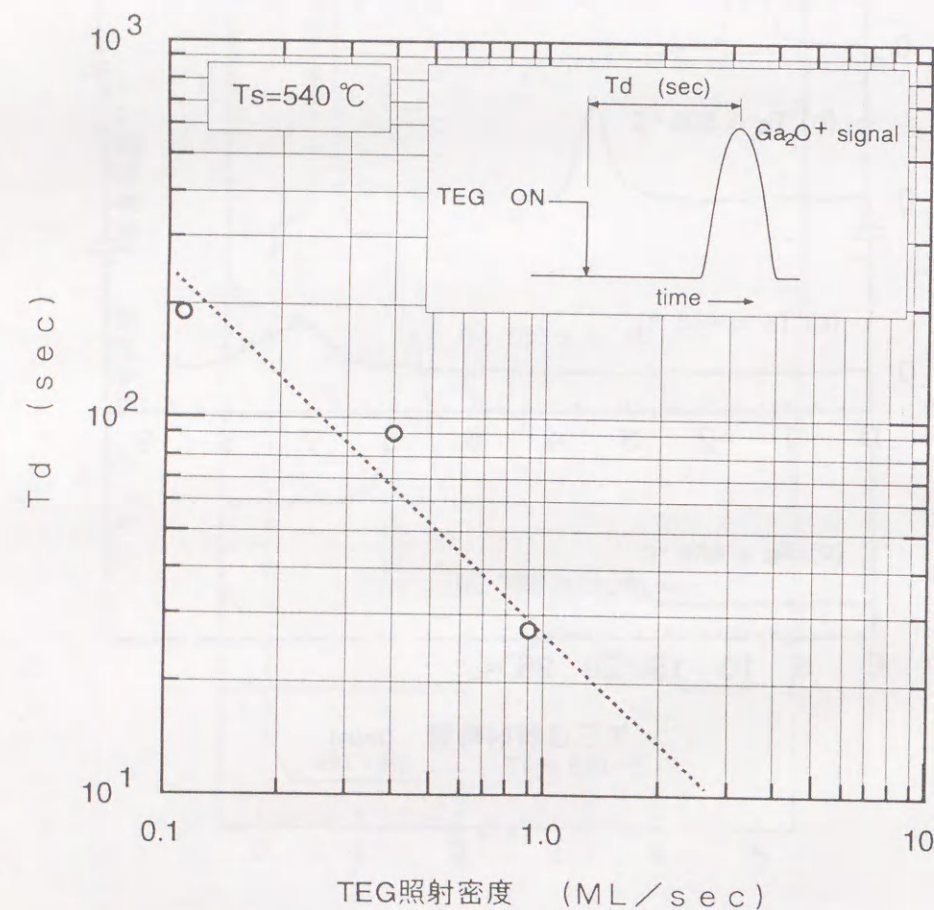


図4-11 GaAs酸化膜脱離時間 (1)  
TEG照射密度依存性

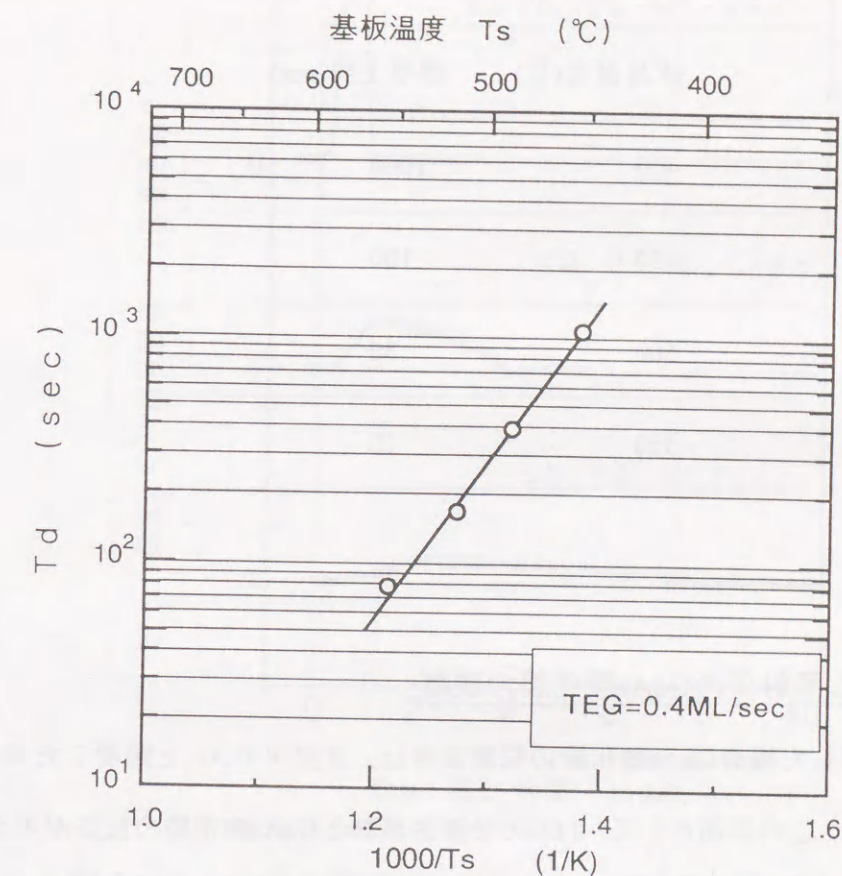


図4-12 GaAs酸化膜脱離時間 (2)  
基板温度依存性

図4-12に $T_d$ と基板温度の関係をアレニウスプロットした. 各データは, 活性化エネルギー1.2eVの線の上にかなりきれいに乗っている. また, 一定量のTEGドーズ後にGaAs酸化膜が脱離する(図4-11)という関係が他の温度に対しても成り立つと仮定すると, 選択成長できるGaAsの膜厚の上限は表4-4の様に見積もる事ができる.



表4-4 GaAs酸化膜を用いて選択成長できるGaAs膜厚

成長温度(℃)	膜厚上限(nm)
400	1000
450	100
500	30
550	10

### (3)ガリウム照射下のGaAs酸化膜の脱離

TEGを照射した場合GaAs酸化膜の脱離温度は、真空中やAs<sub>4</sub>を照射した場合に比べ低くなった。この原因として、TEGの分解生成物とGaAs酸化膜の反応が考えられる。TEGの分解生成物の一つにGaがある。これまで、Si酸化膜の除去プロセスの低温下のためにGa照射が有効であることが報告されている[3]が、GaAs酸化膜に関してはGa照射が酸化膜脱離に与える影響は知られていない。以下に、GaAs酸化膜の脱離温度低下の機構を明らかにするために、Gaを照射したGaAs酸化膜の脱離を調べた結果をまとめる。

実験において、Gaを照射した以外はすべてTEG照射の場合と同じ手順を踏んだ。Ga照射のためKセル(クヌードセンサー)を分析&成長室にとりつけた。Ga原子を照射した場合にも、TEGの場合と同じく、GaAs酸化膜の脱離温度は真空中やAs照射時に比べ低下した。図4-13に530℃一定に保たれたGaAs酸化膜に種々の密度でGaを照射した時の、GaAs酸化膜の脱離強度とGa照射時間の関係を示す。Gaを照射するとすぐに<sup>154</sup>Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の強度が上昇し始める。そして、Gaの照射密度が高くなるほど脱

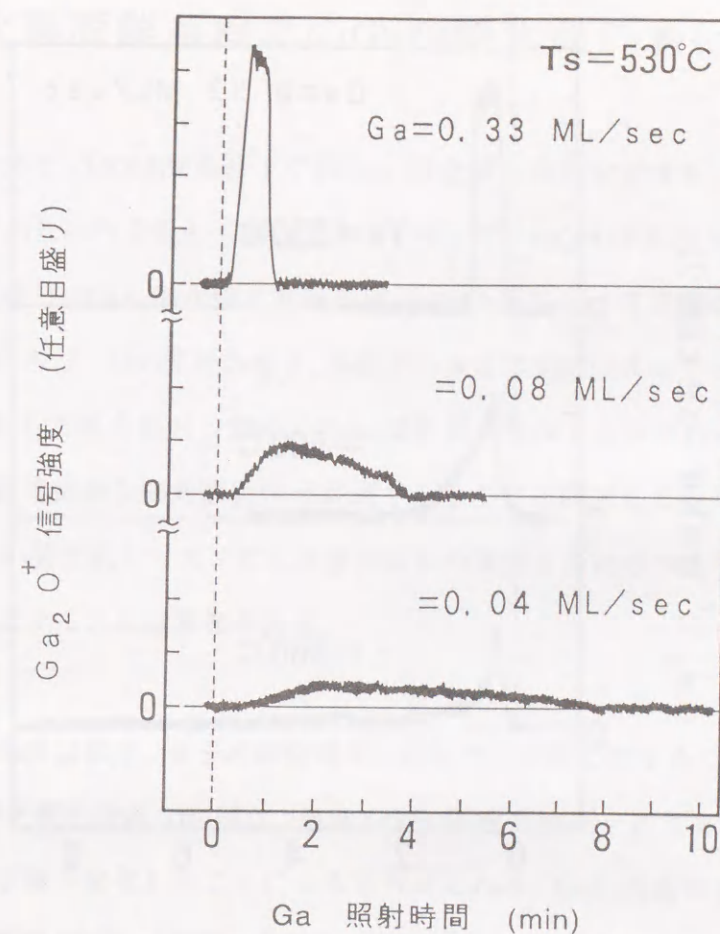


図4-13 Ga照射下でのGaAs酸化膜の脱離 (1)

Ga照射密度依存性

離ピークは鋭くなる。しかし、Gaの照射密度を変化させても、TEG照射の時のようにある間においてはGaAs酸化膜が脱離しなかった。図4-14にGa照射密度を0.33ML/secに保ち、種々の試料温度に対するGaAs酸化膜の脱離強度とGa照射時間の関係を示す。試料温度が高くなるに従い、GaAs酸化膜の脱離は短時間で完了するが、Ga照射と同時に酸化膜が脱離する傾向はすべての温度で見られた。

第3章で述べたように、実験で用いていた酸化膜の主成分はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と考えられる。Ga酸化物のもう一つの形態としてGa<sub>2</sub>Oがあり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ熱的に不安定である事が知られている[6]。Gaの照射によりGaAs酸化膜の脱離温度が低くなったのは、



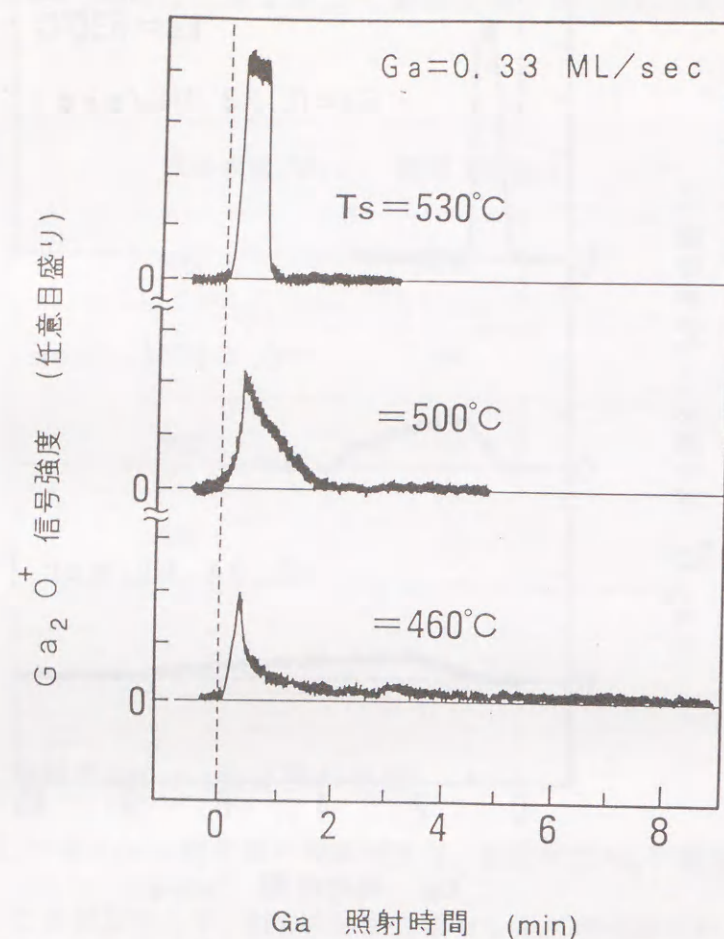
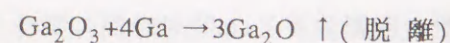


図4-14 Ga照射下でのGaAs酸化膜の脱離 (2)  
基板温度依存性

GaAs酸化膜に吸着したGaとGaAs酸化膜の間で



なる反応が進行したためと考えられる。また、Ga照射と同時にGaAs酸化膜の脱離が起こったことから、GaAs酸化膜に入射したGaは高い確率で表面に吸着し、 $\text{Ga}_2\text{O}$ を生成する反応に寄与したものと考えられる。また、MBE法で選択成長した場合、原料供給を始めるとすぐに、マスクのGaAs酸化膜が脱離するため、成長選択比をあげる事が困難と考えられる。

#### 4-5 酸化膜脱離過程でのGaAs酸化膜の表面構造

これまでの節で、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性を、GaAs酸化膜と有機金属の反応という立場から調べてきた。そして、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性は、GaAs酸化膜と有機金属(TEG)の反応により支配される事が明らかとなった。さらに、TEG照射の場合、あるドーズまでTEGは表面で反射するのに対して、Gaを照射した場合照射と同時にGaAs酸化膜が脱離する事がわかった。この現象はMOMBE法で良好な成長選択性が実現できることと関係あると考えられる。したがって、GaAs酸化膜をマスクとした選択成長の理解を深めるうえで、この現象の機構を明らかにすることは意義がある。

化学反応の速度は温度、分子の衝突確率、試料表面状態で決まる。TEG照射時に見られたGaAs酸化膜の特異な脱離は、温度やTEG照射密度が一定であったことから、試料の表面の状態が変化したことによると考えられる。GaAs表面の構造に関しては走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた研究[8]が数多くなされているが、TEGを照射されたGaAs酸化膜に関してその表面構造の変化は知られていない。この節では、GaAs酸化膜脱離中の表面微細構造を原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、前節迄の質量分析の結果とあわせて、GaAs酸化膜の特異な脱離のメカニズムを考える。

基板として、半絶縁性GaAs(100)基板を用いた。前処理として、硫酸系エッチング、純水洗浄液を行った。次にGaAs酸化膜形成のため、基板を大気中180℃で20分間ホットプレートにより加熱した。加熱時の湿度は70%であった。実験に用いる酸化膜の間で構造、厚さ等の差がでないように加熱は同時に行った。基板を分析&成長チャンバの試料ホルダにとりつけた後、試料温度を500℃に保ち、TEGを照射した。TEGの供給量は0.35sccm(GaAs成長速度に換算して0.5ML/sec)に固定した。



表4-5に試料作製条件をまとめる。

表4-5 試料作製条件

試料番号	TEG照射時間(秒)	TEGドーズ(ML)	備考
#1	30	15	酸化膜脱離前にTEG停止
#2	90	50	酸化膜脱離中にTEG停止
#3	150	75	酸化膜脱離後にTEG停止

TEGを照射する時の表面温度は500℃, TEG照射密度は500℃の時のGaAsの成長速度換算値で0.5ML/秒。

TEGが均一に試料にあたるように試料を15rpmで回転させた。TEG停止のタイミングを知るために、GaAs酸化膜の脱離を質量分析計によりモニタした。TEG停止と同時に試料加熱も停止した。表4-5の#1-#3に加え、酸化膜の形成だけでTEGの照射を行わなかったもの計4枚のAFMの観察を行った。AFMはDigital Instrument社のNano Scope3を用いた。観察モードはタッピングモードで、大気中観察である。

#### AFM観察結果

図4-15に各サンプルのAFM像を示す。各図で数字(100, 200, 300, 400nm)のかかれている軸が基板の[110]方向に対応する。AFM像が、TEG照射による酸化膜脱離のどの段階であるか併せて示した。酸化膜が脱離する前にTEGを停止したもの(図4-15(i))と酸化膜の形成だけでTEGを照射しなかったもの間にはモフォロジに大きな差が見られなかった。この事は、GaAs酸化膜が脱離するまで入射したTEGのほとんどは再脱離するという質量分析の結果と矛盾しない。

TEG照射を酸化膜脱離中に停止したもの(図4-15(ii))には、所々穴が現れた。AFMの断面観察モードでこの穴は幅10~20nm, 深さ1~2nm程度の深さであることがわかった。

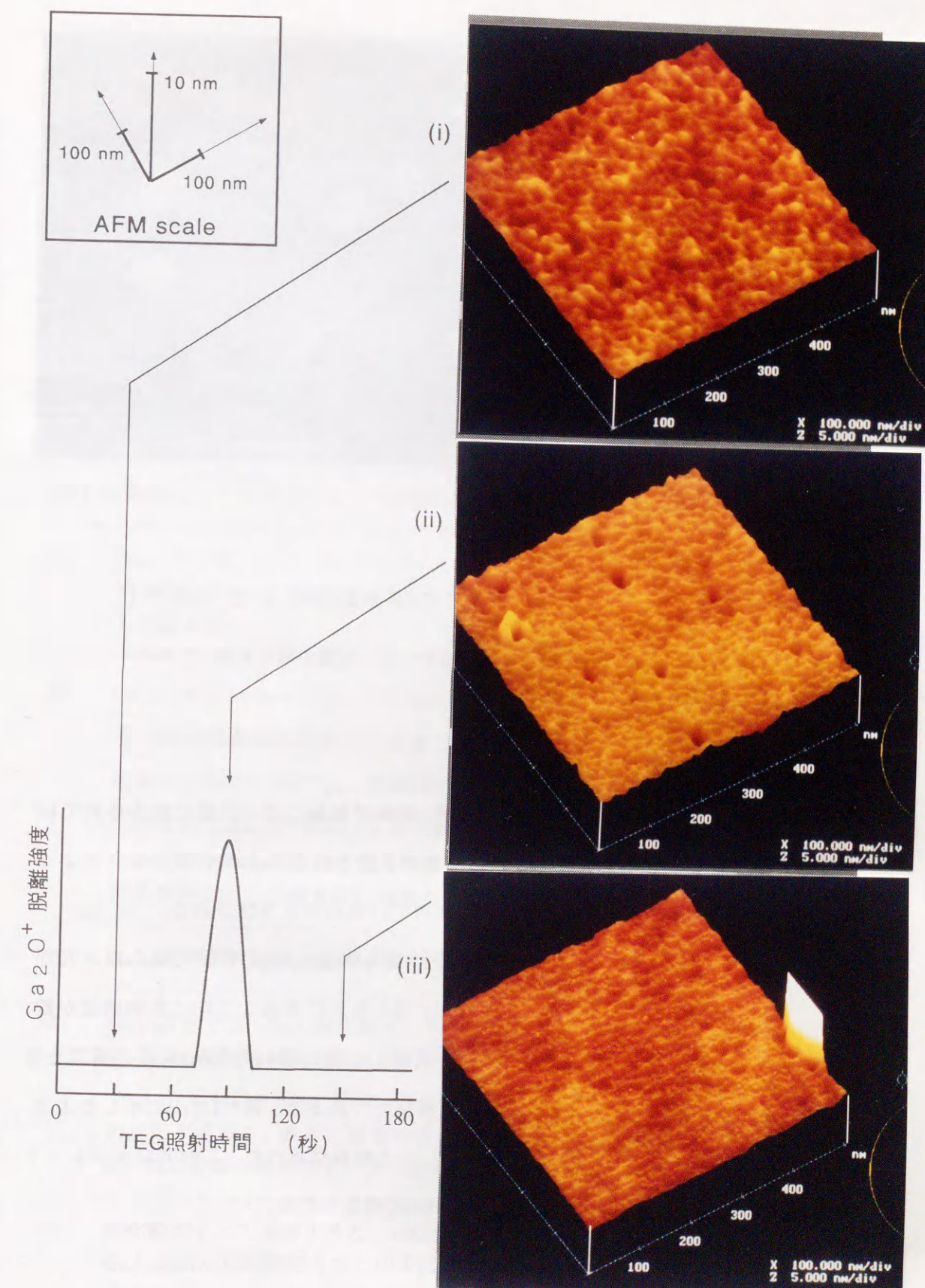


図4-15 TEG照射によるモフォロジの変化



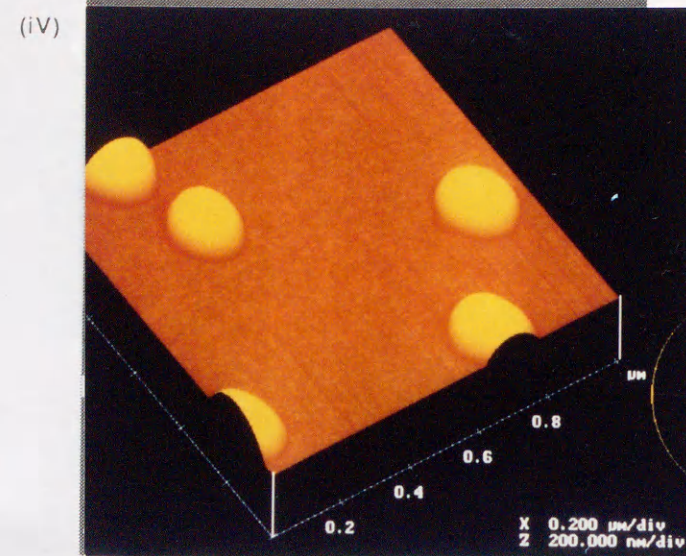
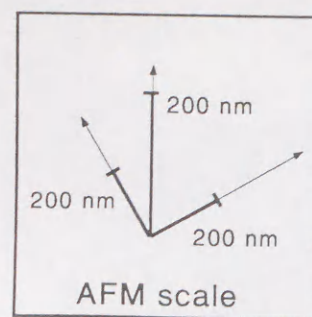


図4-15 TEG照射によるモフォロジの変化 (続き)

前ページの(iii)TEG照射時間150秒のAFM像の縮尺を変えたもの

た。AFM像では穴は井戸のように見えるが、縦軸が横軸に比べ非常に拡大されているため、実際の形状は盆状である。穴の深さが予想されるGaAs酸化膜の厚さとよく一致しているので、穴の底にGaAs表面が現れているものと予想される。

酸化膜脱離後もTEGを照射しつづけた場合(図4-15(iii)), 前の段階で見られた穴が消失し、表面が極めて平坦になった。更に[110]とそれに垂直な方向に規則構造が観察できる。この規則構造は、GaAs酸化膜が脱離した後に現れたGaAs表面の構造を反映していると考えられる。更に広い範囲を観察してみると、図4-15(vi)に示したように、直径200nm、高さ80nm程度のドロップレットが観察された。このドロップレットは過剰にTEGを照射した条件であることからGaと考えられる。

GaAs酸化膜の脱離が盛んに起こっている時、酸化膜表面にGaAs酸化膜の膜厚とほぼ一致する深さを持つ穴がAFMにより観察された。AFMの試料を作製した500℃では、これまでの実験から、TEGの分解する確率はGaAs表面の方がGaAs酸化膜表面に比べ極めて高い事がわかっている。従って、AFMで観測された穴がGaAs表面に達していると考え、TEG照射下で観察されたGaAs酸化膜の特異な脱離現象が図4-16に示したモデルで説明できる((i)内の数字は図4-16の図番号に対応する)。

表4-5 GaAs酸化膜脱離モデル

(図4-16番号)	過程の説明
(1)	GaAs酸化膜に照射されたTEGの大部分は再脱離するが、一部は分解してGa原子を放出する。Ga原子は表面をマイグレーションするうちに穴などを核として集まる。
(2)	$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{マスク}) + 4\text{Ga} \rightarrow 3\text{Ga}_2\text{O}$ なる反応により、不安定な $3\text{Ga}_2\text{O}$ が形成される。 $\text{Ga}_2\text{O}$ は結晶成長を行う温度領域では、基板から脱離する。このような脱離の初期の段階では、表面はTEGと反応しにくい $\text{Ga}_2\text{O}_3$ で一様に覆われているので $\text{Ga}_2\text{O}$ の脱離は非常に緩やかに進行する。酸化膜が脱離した後は、凹みができ、この凹みはTEGの吸着、あるいはGaの凝集する核として働き、凹みを中心として酸化膜の脱離が進行する。
(3)	GaAs酸化膜の脱離が進行すると、窪みの底にやがてGaAs表面が現れる。
(4)	GaAs表面では、GaAs酸化膜上に比べ、TEGが遙かに分解しやすいため、生成するGaの量は飛躍的に増える。現れたGaAs表面を中心に、 $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{Ga} \rightarrow 3\text{Ga}_2\text{O} \uparrow (\text{脱離})$ の反応が進行し、表面に露出するGaAsの面積が広がる。GaAs表面積の拡大と、TEG分解の相乗効果により酸化膜の爆発的な脱離が起こる。
(5)	酸化膜がすべて脱離すると、TEGが分解してGaを生成しても、そのGaはGaAs表面から脱離できないので(温度が低いため)凝集しドロップレットを形成する。



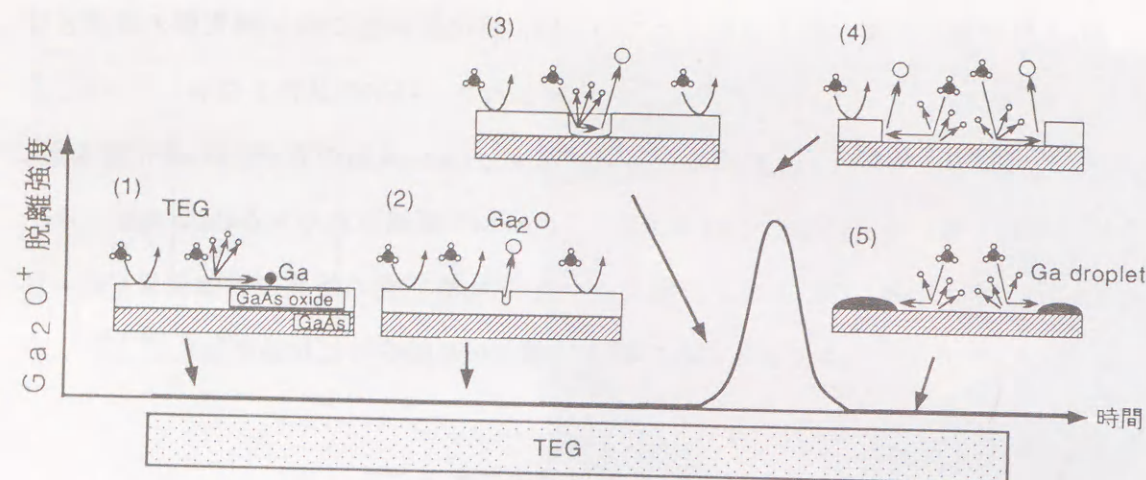
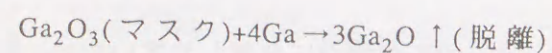


図4-16 TEG照射により起こるGaAs酸化膜脱離のモデル

GaAs酸化膜をマスクとしてMOMBE法によりGaAsの良好な選択成長できるのは、適当な条件のもとでは、GaAs酸化膜上で再脱離するTEGの割合に比べ、分解するTEGの割合が無視できるためと考えられる。

GaAs酸化膜にTEGを照射した場合、照射からしばらくしてGaAs酸化膜の脱離が起こる。AFMやQMSの観察から、TEG照射からGaAs酸化膜の脱離が始まるまでの時間は、GaAs酸化膜の一部にGaAs表面が現れるまでの時間に対応すると考えられる。GaAs酸化膜にGaを照射した時には、460-540℃の範囲では、照射と同時に酸化膜の脱離が起こったことから、GaによるGaAs酸化膜脱離の反応



は速やかに進行すると考えられる。一方、GaAs酸化膜にTEGを照射した場合にはGaAs酸化膜が脱離するまでの時間は温度だけでなく、TEG照射密度に依存した。これらのことから、TEGを照射してから、GaAs酸化膜の脱離するまでの時間は、TEGがGaAs酸化膜に吸着し、Gaを生成する反応で律速されていると考えられる。また、GaAs酸化膜の急激な脱離が起こるまではTEGはほとんど表面から再脱離するので、TEGを照射してから脱離が起こるまでが選択成長が可能な時間となる。

## 4-6 結言

第4章では、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性について、GaAs酸化膜と成長原料の反応という観点で調べた。その結果以下の事が明らかとなった。

- ① MBE法やMOCVD法で実現できなかった選択成長がMOMBE法でTEGとAs<sub>4</sub>を原料とし確認された。この選択性は、TEGの分解する早さが、GaAs表面とGaAs酸化膜表面で著しく差のある事によりもたらされたと考えられる。
- ② GaAs酸化膜表面と、GaAs表面で原料の分解速度に差の現れる温度が選択成長が起こる温度の下限となる。TEGをⅢ族原料として用いた場合は、約300℃であった。
- ③ TEGを供給してからある時間をおいて、GaAs酸化膜の急激な脱離が起こる。成長選択性は、この脱離が起こるまで保たれる。この脱離が起こるまでの時間は基板の温度とTEGの照射密度に依存する。傾向として、温度が低いほど厚い膜を選択成長できる。TEG、As<sub>4</sub>を原料とした場合を例にとると、選択成長できるGaAsの最大の厚さは400℃で1000nm、550℃で10nmと見積もられる。TEGの照射を始めてからGaAs酸化膜の脱離するまでの時間は、GaAs酸化膜表面でTEGが分解してGaを生成する反応で律速されていると考えられる。



## 第4章 参考文献

- [1] G.M.Metze, H.M.levy, D.W.Woodard, C.E.C.Wood. and L.F.Eastaman: "GaAs integrated circuits by selective-area molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 37, 628 (1980)
- [2] S.H.Jones and K.M.Lau: "Selective area growth of high quality GaAs by OMCVD using native oxide masks", J. Electrochem. Soc., 134, 3149 (1987)
- [3] 高橋: "分子線エピタキシ技術", 工業調査会, 135 (1984)
- [4] 荒木: "現代化学シリーズ2 質量分析法(第3版)", 東京化学同人, 28 (1978)
- [5] A.J.SpringThorpe, S.J.Ingrey, B.Emmerstrofer, and P.Mandeville: "Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures", Appl. Phys. Lett., 50, 77 (1987)
- [6] R.P.Vasquez, B.F.Lewis, and F.J.Grunthaner: "X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxide removal mechanism of GaAs (100) molecular beam epitaxial substrates in in-situ heating", Appl. Phys. Lett., 42, 293 (1983)
- [7] M.D.Pashley, K.W.Haberen, and W.Friday: "Structure of GaAs (001) (2x4)-c(2x4) determined by scanning tunneling microscopy", Physical Rev. Lett., 60, 2176(1988)
- [8] S.H.Jones and K.M.Lau: "Thermal stability of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) thermal oxide masks for selective-area epitaxy", J. Appl. Phys., 64, 922 (1988)

## 5章 GaAs酸化膜をマスクとして用いたGaAs系 半導体の真空一貫プロセスによる選択成長

### 5-1 緒言

半導体レーザや光導波路を作製する時、マスクを用いた選択成長が広く用いられている。マスクを用いた選択成長が真空一貫化されると、これまで築いた選択成長に関する技術をそのまま生かすことができ、波及効果が大きいと考えられる。しかしながら、マスクを用いた選択成長の真空一貫化はほとんど進んでいない。理由として、マスクを用いた選択成長を真空一貫化するためには、図1-1で示したような

- ① マスク薄膜形成
- ② 窓開け
- ③ 結晶成長
- ④ マスク除去
- ⑤ (選択成長した結晶の)埋め込み

の工程を装置内で一貫して行えるような、マスク材料や、窓開け方法、結晶成長法の組み合わせが見つからなかったためと考えられる。

GaAs酸化膜は、GaAs表面を酸素にさらすだけで容易に形成される。そして、580-650℃に加熱するだけで基板から脱離することがよく知られている。近年EB/ $\text{Cl}_2$ エッチング法のマスク材料として研究がなされ、適当な条件で形成したGaAs酸化膜は真空中で微細加工できることが明らかになってきた[1]。このようにGaAs酸化膜は、真空一貫プロセスのマスク材料として十分な魅力を持っている。これまでも、GaAs酸化膜をマスク材料として用いたMBEまたは大気圧MOCVD法による選択成長[2][3]が報告されているが、GaAs酸化膜上に多結晶の堆積がおこるなどして、真空一



貫化は実現されていない。(装置内で、GaAs酸化膜上に堆積した多結晶だけを除去するのは極めて困難なため、選択成長した領域を単結晶で埋めこむ事ができなくなる。)

本研究では、GaAs酸化膜上への多結堆積を抑える手段として、MOMBE法による結晶成長に着目した。そして、これまで未知であったMOMBE成長条件下でのGaAs酸化膜の安定性を、GaAs酸化膜と成長原料の反応という観点で検討を進めた。そして、GaAs酸化膜をマスクとしてMOMBE法で選択成長を行うための指針や可能性を明らかにしてきた(第4章)。

さて、本研究で提案した選択成長の真空一貫化の可能性を明らかにするには、選択成長のすべての工程(①～⑤)を装置内で行う必要がある。更に、最終目標である、高次元超格子を作製するためには最低限、次の2点を明らかにする必要がある。

#### 混晶の選択成長

序論にも述べたようにIII-V化合物半導体の最大の特徴は混晶化することにより、結晶の電気的、光学的特性を制御できる点にある。半導体レーザや光導波路、更には最終目的である高次元超格子等を形成するためには、混晶の成長が前提となる。これまで他の真空一貫の選択成長法では、凹凸基板やラテラル成長を用いた方法を除いて、いまだ混晶の領域選択成長は実現されていない。

#### GaAs酸化膜の微細加工

最終目標である、高次元超格子を作製するためには10nmの桁の構造を選択成長で形成できなければならない。そのためには、マスクとして用いたGaAs酸化膜に微細な窓開けが必要となる。GaAs酸化膜の微細加工手段としてEB/Cl<sub>2</sub>エッチング法[1]があると既に述べた。しかし文献[1]で微細加工したのは比較的“弱い”(低光パワー密度)条件で形成したGaAs酸化膜であり、本研究でマスクとして用いたGaAs酸化膜に

ついて、エッチングの可能性が明らかになっていない(予備実験で文献[1]の条件で作製したGaAs酸化膜では成長選択性は見られなかった)。

この章では、本研究で提案した方法の真空一貫化の可能性について述べる。更に、高次元超格子を作製するために必要な、混晶の選択成長、GaAs酸化膜の微細加工についての可能性を示す。2節でGaAsおよび混晶の領域選択性について述べる。3節で真空一貫化の可能性を、4節で、EB/Cl<sub>2</sub>エッチングによるGaAs酸化膜の微細加工について述べ、5節でまとめる。

## 5-2 領域選択成長

既に、4章でGaAs酸化膜とMOMBE法を組み合わせれば、GaAsの領域選択成長ができる事を示した。ここでは、最初に、領域選択成長したGaAs結晶の形状の詳細をしめす。つぎに、混晶成長の可能性を示すために行った、GaAs/InGaAs歪み量子井戸の領域選択成長の結果を示す。

### 選択成長の手順 (図5-1)

① 基板として半絶縁性GaAs(100)基板を用いた。前処理として、室温濃硫酸にディッピング、流水洗浄を行なった。基板はMoブロックに高純度インジウムで貼付けてから、試料準備室に導入した。試料準備室を $<10^{-7}$ Torrに排気したのち分析&成長室にトランスファロッドにより搬送した。マスク用のGaAs酸化膜を形成する前に、基板をAs<sub>4</sub>を照射( $1 \times 10^{-6}$ Torr)しながら600-630℃に加熱し、基板の貼り付け時などに表面に形成された自然酸化膜を除去した。引き続きGaAsパッファ層10nmを成長後、GaAs酸化膜を形成するために基板を試料準備室に移した。

② 酸化時の基板温度を一定に保つために、酸素を導入する5分前から、酸化する時と同じ光パワー密度で、ハロゲンランプの光を照射した。試料準備室とポンプを



ゲートバルブで切り離すと同時に、試料準備室が10Torrになるまで酸素を導入した。酸化膜形成はハロゲンランプの光パワー密度 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 、酸素中での光照射時間15分で行った。

③ 形成したGaAs酸化膜に、試料準備室に取り付けられたArイオンスパッタガンにより、窓を開けた。エッチングのコントラストを高めるために、シャドウマスク(透過型電子顕微鏡のメッシュ、窓の大きさ $200 \times 200 \mu\text{m}$ )を用いた。Arイオンスパッタガンによるエッチング条件は、 $\text{Ar}: 2 \times 10^{-7}$

Torr, 加速電圧2kV, エッチング時間 1-3秒である。

④ エッチングの後、基板を分析&成長室に戻し、選択成長をおこなった。Ga原料としてトリエチルガリウム(TEG)(又はトリメチルガリウム(TMGG)), In原料としてトリメチルインジウム(TMI)を、砒素原料として固体砒素を用いた。有機金属はキャリアガスをいらずに蒸気を直接基板に供給した。原料の照射密度(圧力換算値)はそれぞれ $\text{TEG}: 7 \times 10^{-7}\text{Torr}$  ( $\text{TMG}: 3 \times 10^{-7}\text{Torr}$ ),  $\text{TMI}: 0.7 \times 10^{-7}\text{Torr}$ (InGaAs 成長時),

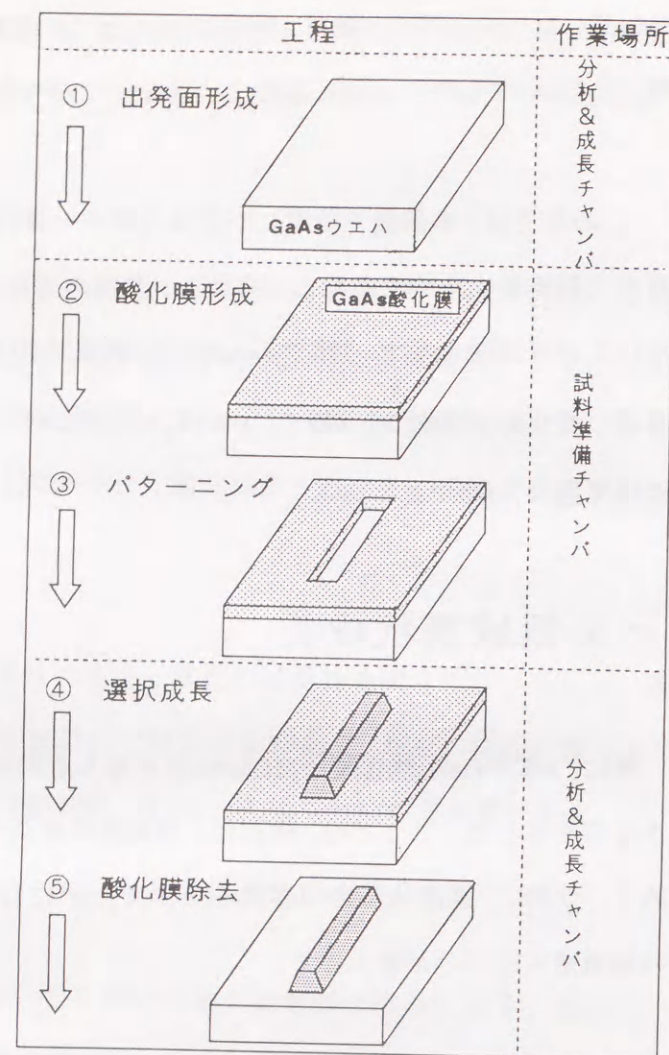


図5-1 選択成長手順

$\text{As}_4: 1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ に固定した。成長条件時の基板温度は $420^\circ\text{C}$ とした。

⑤ 選択成長後、試料を成長と同じ砒素照射密度の元で $580-600^\circ\text{C}$ に加熱し、酸化膜の除去を行った。

結晶成長後、成長領域の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、GaAs/InGaAs歪み量子井戸を行った試料に関しては、GaAs酸化膜に窓を開けた領域と、GaAs酸化膜で覆われていた領域のフォトルミネッセンスの測定もおこなった。

#### 領域選択成長したGaAs

図5-2に選択成長したGaAsのSEM写真を示す。図に見える4つの角の取れた四角がGaAsが選択成長した領域である。GaAs酸化膜と窓の開けられた領域で良好な選択性が得られている。そして、これまでMBEやMOCVDなどの成長で必ず起こっていた、GaAs酸化膜形成領域上への多結晶の堆積が、まったく見られないのがわかる。

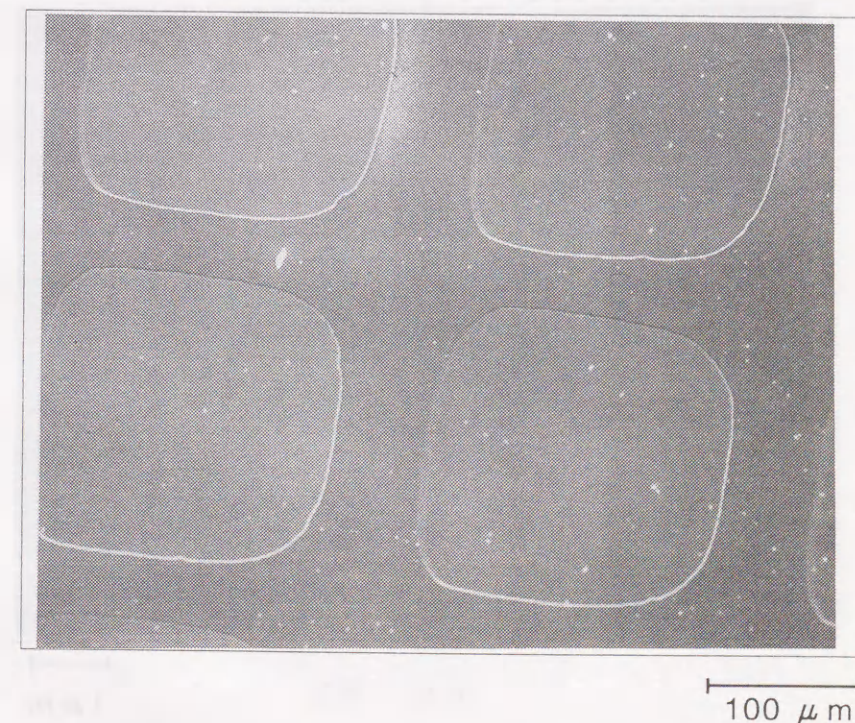


図5-2 選択成長したGaAsのSEM写真 (全景)



図5-3に 図5-2で示した試料のマスクと窓の境界近傍のSEM写真を示す。GaAs酸化膜でマスクされたところには結晶成長が起こらず、窓を開けられた所だけに結晶成長が起こっているのがわかる。マスクと窓境界は $\text{SiO}_2$ などのマスクで観測されるようなファセット成長はみられなかった。また、境界付近でモフォロジが、境界から離れた領域と比べて、劣化しているのが認められた。境界面でモフォロジが乱れると、選択成長により作製できる微細構造の寸法が制限されたり、作製した構造の寸法の揺らぎにより設計通りの特性が得られない等の問題を引き起こす。モフォロジの劣化の原因として

- ①イオンスパッタによりGaAs酸化膜に窓を開ける際のシャドウマスクの密着性
- ②TEGの分解により生じたGaがGaAs酸化膜マスクの縁を"エッチング"する事等が考えられる。

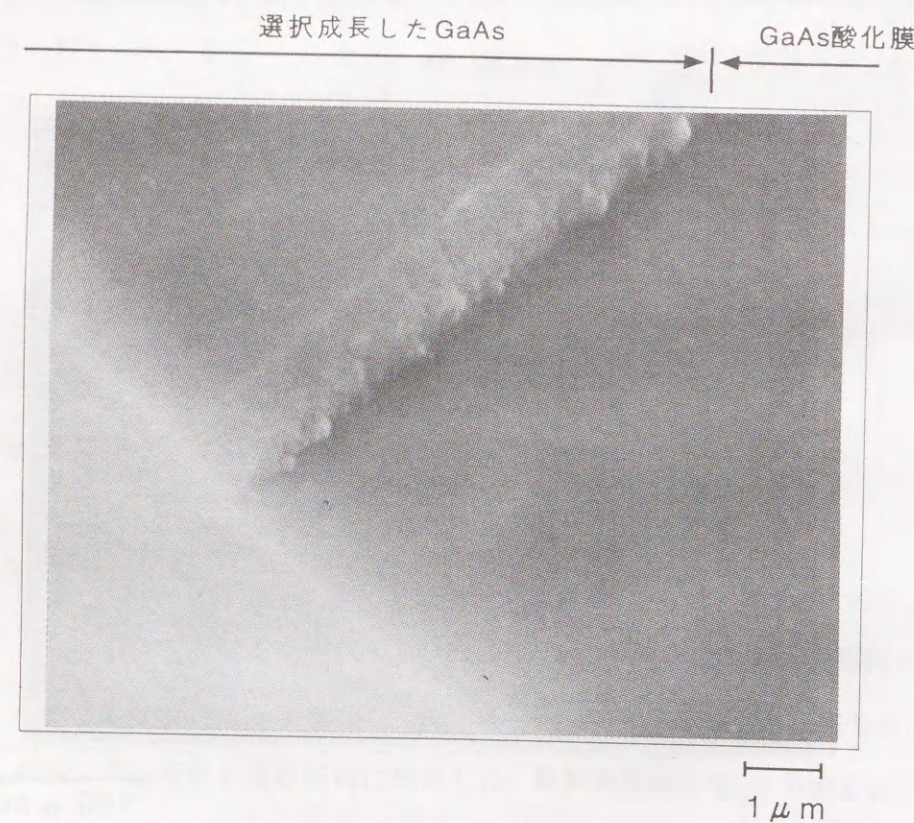


図5-3 選択成長したGaAsのSEM写真 (マスク境界近傍)

図5-2, 3にはTEGと砒素用いた場合の結果をしめしたが、TEGをTMGに代えても、またTMGと砒素を交互に供給しても同様の選択性が確認されている。TMGと砒素を交互に供給する事により原子層エピタキシ(ALE)成長[4]が起こる事が知られている。ALE成長では1原子層単位で成長膜厚を制御する事が可能となるので、微細構造の製作技術として期待されている。本MOMBE装置でも475℃付近でALE成長の起こる事を確認しており、GaAs酸化膜のマスクとして使える温度範囲と重なる。従って、GaAs酸化膜は通常の結晶成長だけでなくALE成長による選択成長への応用ができる。

#### GaAs/InGaAs歪み量子井戸の領域選択成長

選択成長により形成したGaAs/InGaAs歪み量子井戸の構造について、選択成長した領域とGaAs酸化膜を形成した領域のフォトルミネッセンススペクトルを図5-4に示す。歪み量子井戸の構造はGaAs障壁層200nm, InGaAs井戸層10nmとした。選択成長

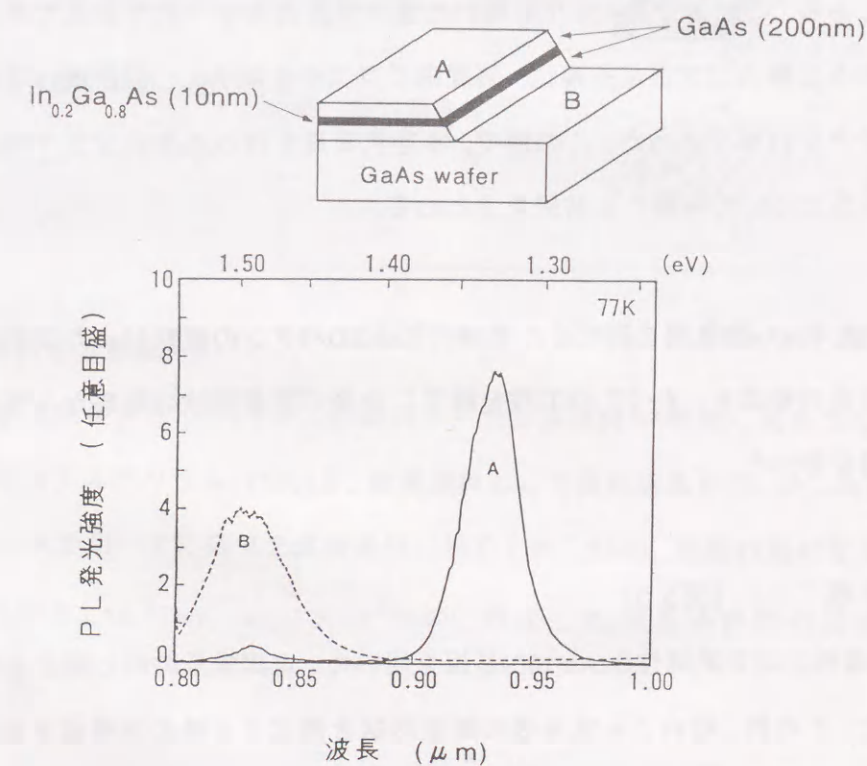


図5-4 選択成長したGaAs/InGaAs歪み量子井戸のフォトルミネッセンス



中、GaAs酸化膜で覆われていた領域(B)からは、GaAsの発光(点線)だけが観測され、選択成長した領域(A)からはGaAs、InGaAsの発光(実線)が観測された。また、図には示していないが、トリメチルインジウムを増やすとInGaAsの発光スペクトルは長波長側にシフトした。ノマルスキ干涉顕微鏡による表面観察で、GaAs酸化膜で覆われていた領域、選択成長した領域とも鏡面で、多結晶の堆積は認められなかった。以上から、GaAs酸化膜マスクとMOMBE法による結晶成長により、GaAs/InGaAsのヘテロ構造の良好な領域選択成長が確かめられた。

### 5-3 埋め込み成長

これまでの節では、主に成長選択性について述べてきた。実際に素子を作製するには、選択成長の次にマスクを除去して、先に形成した構造を単結晶で埋めこむ必要がある。これまで、マスクを用いた選択成長の真空一貫が実現できなかった一つの大きな原因は選択成長後に、装置内でマスクを除去し、引き続いて埋めこみ成長ができない事であった。この節で、本選択成長を行った後のマスクの除去と埋めこみ成長について実験した結果をまとめる。

実験では、GaAs酸化膜を形成した領域のRHEEDパタンの観察によりマスク除去と単結晶成長の確認を、すべての工程を終了した後の断面形状の観察から埋めこみ成長の確認を行った。

#### 実験手順 (図5-5)

① 基板には半絶縁性GaAs(100)基板を用いた。選択成長の時と同じ条件で前処理をした。その後、埋めこみ成長後の断面形状を測定する時の基準面を知るために、基板全面にSiO<sub>2</sub>膜を形成した後、フォトリソグラフィとケミカルエッチングによりSiO<sub>2</sub>膜の一部に窓を開けた。その後、基板をMoブロックに張り付け、選択の時と同

じ条件でサ-マルクリーニングを行った。

② 試料準備室で、選択成長の時と同じ条件(5章2節)で酸化膜を形成した。

③ 形成したGaAs酸化膜に、試料準備室に取り付けられたArイオンスパッタガンにより、窓(0.4×1.2mm<sup>2</sup>)を開けた。Arイオンスパッタガンによるエッチング条件は、アルゴン 2×10<sup>-7</sup>Torr、加速電圧2kV、エッチング時間1-3秒とした。

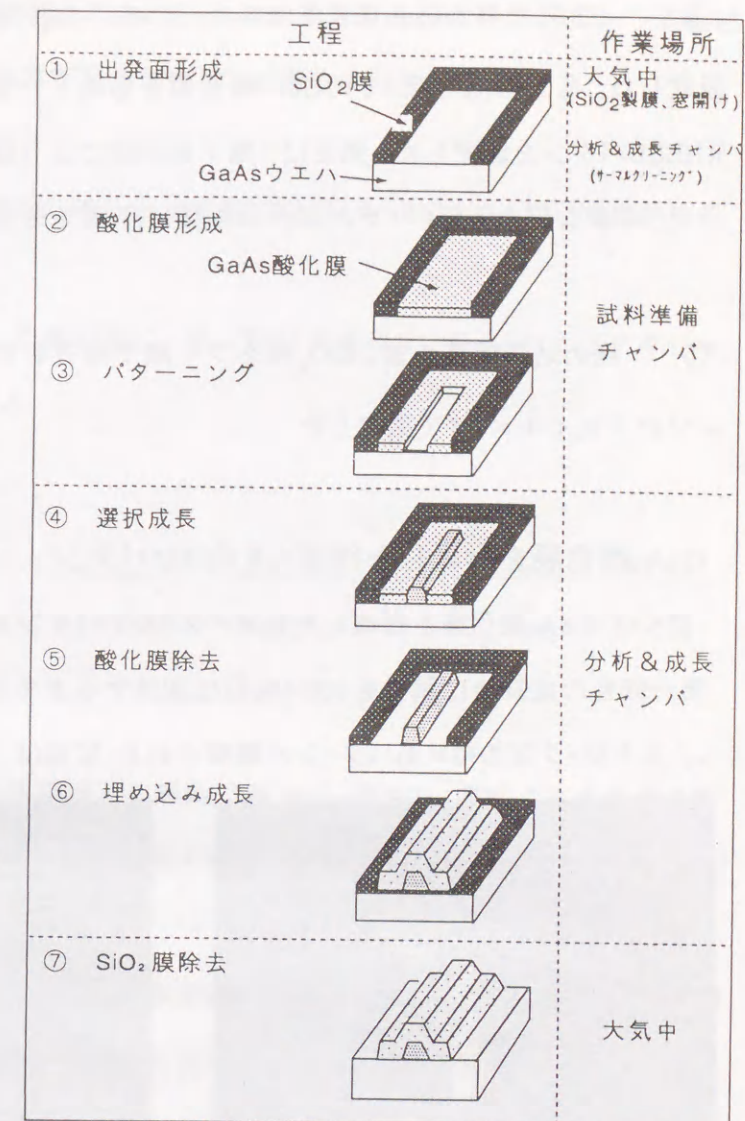


図5-5 埋め込み成長の手順

④ 試料を分析&成長

室に移し結晶成長を行った(④から⑥迄のシーケンスは図5-6参照)。成長ではGa原料としてトリメチルガリウム(TMG)を、砒素原料として固体砒素を用いた。有機金属はキャリアガスを用いずに蒸気を直接基板に供給した。TMG、砒素の照射密度(圧力換算値)はTMG:3×10<sup>-7</sup>Torr, As<sub>4</sub>:1×10<sup>-6</sup>Torrに固定した。成長条件時の基板温度は450℃とした。

⑤ 成長の後TMGの照射を停止し、酸化膜除去のため砒素照射を行ないながら、600-630℃で数分間加熱した。



⑥ 520℃で埋め込み成長を行った。TMG, As<sub>4</sub>の照射密度は選択成長と同じに設定した。各工程(④⑤⑥)でのGaAs酸化膜を形成した領域の表面構造を知るために、RHEEDパターンを測定した。測定は、電子線照射により選択成長条件が乱されないように、必要な時のみ行い、それ以外はRHEED装置を停止させた。

⑦ 埋め込み成長の後、SiO<sub>2</sub>膜をフッ酸で除去した後に、断面形状をスタイラスプロファイルメータで測定した。

#### GaAs酸化膜を形成した領域のRHEEDパターン

図5-6にGaAs酸化膜を形成した領域のRHEEDパターンを示す。

第一回目の成長後に試料を600-630℃に加熱するまではハロであった。加熱途中から、ストリーク状の(2×4)パターンが観察された(写真は、[110]入射)。そして、2回目

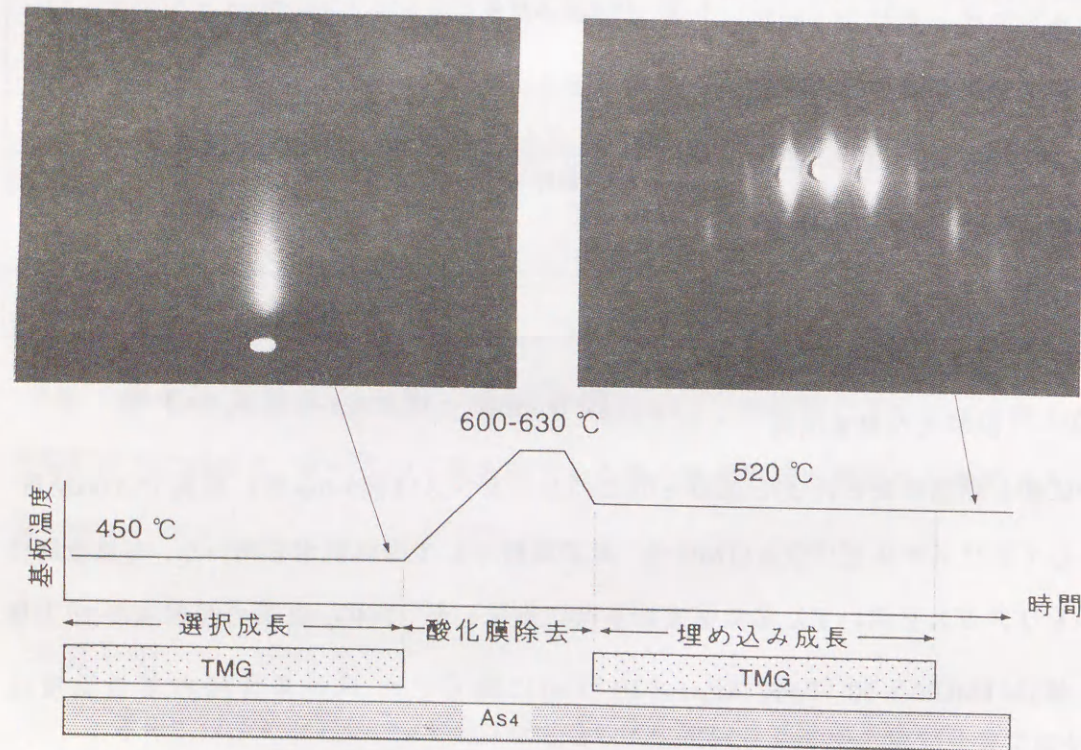


図5-6 GaAs酸化膜を形成した領域のRHEEDパターン  
電子線は[011]入射

の成長後も(2×4)パターンが観測された。GaAs酸化膜はアモルファス状であり表面超構造を持たない事、GaAsの砒素安定化面が(2×4)構造を持つ事から、

- (i) GaAs酸化膜は第一回目の成長中は安定に存在し、次の600-630℃の加熱中に脱離したこと。
- (ii) GaAs酸化膜の脱離した後の面に、第二回目の成長で、GaAsのエピタキシャル成長が起こったこと。

が確かめられた。

#### 断面形状

埋め込み成長後の表面は、各領域とも鏡面であった。図5-7に埋め込み成長後の断面形状を示す。図で、中央右寄りの最も厚く成長している領域が、イオンガンにより酸化膜を除去した領域、一段低くなっているところが酸化膜を残した領域、基準となる面がSiO<sub>2</sub>で覆われていた領域に対応する。各層の膜厚は、成長時の設定値とよく一致した。以上の事から、マスクとして用いたGaAs酸化膜が加熱により除去でき、その後に単結晶成長ができる事が確かめられた。



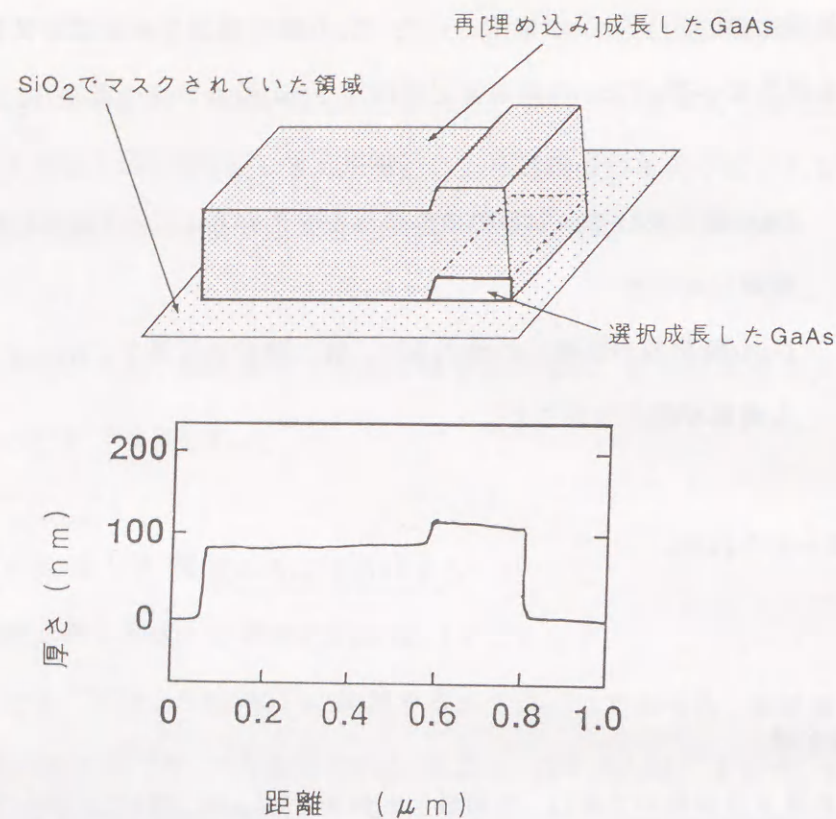


図5-7 埋め込み成長後の断面形状

#### 5-4 GaAs酸化膜のEB/Cl<sub>2</sub>エッチング

EB/Cl<sub>2</sub>エッチング[1]は、塩素雰囲気で電子線照射をすることでGaAs酸化膜(注)に窓開けが行われる。さらに、同GaAs酸化膜が塩素分子に対してエッチングされにくいことを利用し、GaAs選択エッチングが行われ、サブミクロンオーダーの構造の作製やエッチングダメージが少ない事が報告[5]されている。また、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング装置は超高真空装置とよく整合するため、既にMBE装置と組み合わせたシステムが構築されている[5]。EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法でエッチングが確認されているのは低光照射密度の条件[1]で作製されたGaAs酸化膜だけであり、選択成長で用いたGaAs酸化膜のエッチングの可能性は検討されていない。EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法により、本研究で検

討したGaAs酸化膜がエッチングする事ができれば、微細領域への選択成長の可能性だけでなく、真空一貫でエッチング、選択成長、再(埋め込み)成長のできるシステムの構築の可能性が出てくる。この節で、選択成長のマスクとして用いたGaAs酸化膜のEB/Cl<sub>2</sub>エッチング条件について述べる。

(注) EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法に関する文献[1]でマスクとして用いられているGaAs酸化膜は、本研究と作製条件が異なる。初期の実験で、文献[1]の方法で作製したGaAs酸化膜では領域選択性が得られなかった。これは、酸化膜の作製条件が異なる(低光照射密度)ため、結晶成長条件下での熱的安定性に差がでたためと考えられる。

#### EB/Cl<sub>2</sub>エッチング

EB/Cl<sub>2</sub>エッチング最中、GaAs酸化膜は塩素分子にさらされるので、引き続きMOMBE成長で試料が400-500℃にさらされた場合、熱的安定性が劣化する可能性がある。そこで、EB/Cl<sub>2</sub>エッチングを施したGaAs酸化膜を用いて、実際に成長を行い、その表面形状の観察からエッチング可能性を調べた。

n型GaAs(100)基板上にGaAs酸化膜を形成した後、試料をMOMBE装置からいったん大気中に取り出し、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング装置に導入した(現状ではEB/Cl<sub>2</sub>エッチング装置とMOMBE装置は真空搬送路で結ばれていない。装置間での試料受け渡しをするため、各装置とも同じサイズのMoブロックを使用している)。EB/Cl<sub>2</sub>エッチング条件のうち、塩素照射密度、電子ビームに関してはエッチングマスク形成と同じに設定(表5-1)し、エッチング時間のみ変えた。EB/Cl<sub>2</sub>エッチングや選択成長時の条件



をそろえるために、1枚の基板の上にエッチング時間を1, 3, 10, 30分と変えた試料を作製した。

表5-1 EB/Cl<sub>2</sub>エッチング条件

条件	設定
エッチング時試料温度	70℃
塩素ビームフラックス	$2 \times 10^{17}$ 分子/cm <sup>2</sup>
電子ビーム加速電圧	10kV
電子ビーム直径	0.5 μm
電子電流密度	3.4 μA/cm <sup>2</sup>
電子ビーム走査範囲	20 × 400 μm <sup>2</sup>
エッチング時間	1, 3, 10, 30分

エッチング後、試料を再び、MOMBE装置に移し、GaAsの結晶成長を行った。原料として、TMG(またはTEG)、As<sub>4</sub>を用いた。各原料の照射密度は先の1節と同じくTMG: $3 \times 10^{-7}$ Torr(TEG: $7 \times 10^{-7}$ Torr), As<sub>4</sub>: $1 \times 10^{-6}$ Torrとした。成長は420℃で行った。成長後、表面モフォロジをノマルスキ干涉顕微鏡で、断面形状をスタイラスプロファイルメータで観察した。

### 断面形状, モフォロジ

3分以下のエッチングでは、EB/Cl<sub>2</sub>エッチングをほどこされた領域と、されなかった領域で選択性の差はノマルスキ干涉顕微鏡、スタイラスプロファイルメータの測定では認められなかった。一方、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング時間10分、30分の場合には図5-8(エッチング時間30分)に示すように、EB/Cl<sub>2</sub>エッチングをほどこされた領域(写真の中央の矩形)に明瞭なコントラストが観測された。そして、電子線の照射されていない領域は鏡面で、多結晶の堆積は認められなかった。写真に示した試料の矩形の領域の断面をスタイラスプロファイルメータで観察したところ、図5-8に示すように、

電子線の照射された領域にGaAsが成長していることが確かめられた。観測された段差は、あらかじめ調べたGaAsの成長膜厚と同じ値であった。エッチング時間30分と10分の間に断面、表面形状ともに顕著な差は見られなかった。

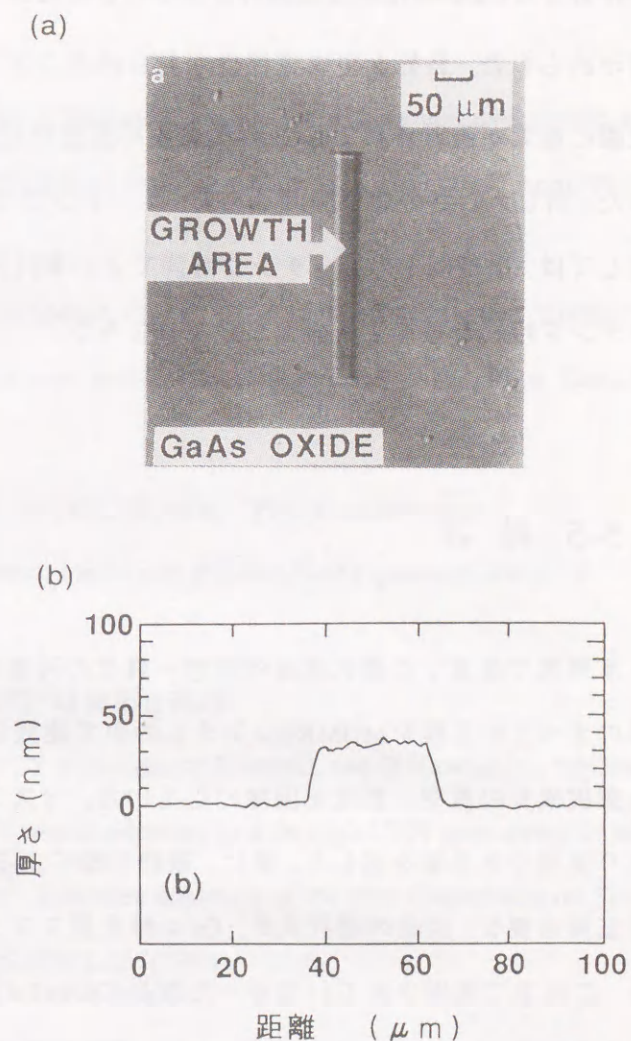


図5-8 EB/Cl<sub>2</sub>エッチングによるGaAs酸化膜のパターニング

(a)パターニングされたマスクを用いて選択成長したGaAs(写真中央)

(b)選択成長したGaAsの断面形状



以上の実験から、10分以上のEB/Cl<sub>2</sub>エッチングにより、選択成長用のマスクとして作製したGaAs酸化膜に窓開けができ、さらにエッチング後、選択成長できる事が確かめられた。良好な生成選択性が見られたことから、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング中GaAs酸化膜に塩素が照射されてもGaAs酸化膜の安定性には大きな影響を与えない事もわかった。同じ大きさの窓を開ける場合、エッチングマスクとして用いるGaAs酸化膜に対しては、数秒以下のエッチング時間でよい事[1]を考えると、実用化のためにはエッチング時間を短くする研究が必要となろう。

## 5-5 結 言

本研究で提案した選択成長の真空一貫化の可能性を明らかにするために、選択成長のすべての工程をMOMBEシステムの中で連続して行った。そして、マスクを用いた選択成長の真空一貫化を困難にしていた、マスク除去と埋めこみ成長が本方法により実現できる事を示した。更に、最終目標である、高次元超格子を作製するために最低限必要な、混晶の選択成長、GaAs酸化膜マスクの微細加工について検討を加えた。これまで実現されていなかった混晶(GaAs/InGaAs歪み量子井戸)の真空一貫による選択成長ができる事を示した。また、選択成長用GaAs酸化膜の微細加工については、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法が適用できる事を示した。また、微細化を進める上での課題として、選択成長マスクの窓開けのためのEB/Cl<sub>2</sub>エッチング条件の最適化、成長中のGaAs酸化膜開口形状の変化等がある事を述べた。

本章で示した実験結果は、マスクを用いた真空一貫選択成長の可能性を示すものであると同時に、EB/Cl<sub>2</sub>エッチング法と統合する事により、真空一貫で選択成長とエッチングを実現するシステムの可能性を示したものと考える。

## 第5章 参考文献

- [1] H.Kawanishi, Y.Sugimoto, and T.Ishikawa: "In-situ patterning and overgrowth for the formation of buried GaAs/AlGaAs single quantum-well structure", Appl. Phys. Lett., 60, 365 (1992)
- [2] G.M.Metze, H.M.levy, D.W.Woodard, C.E.C.Wood. and L.F.Eastaman: "GaAs integrated circuits by selective-area molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 37, 628 (1980)
- [3] K.M.Lau, S.H.Jones, J.H.Hsu, and D.C.Bertolet: "Photoluminescence characteristics of selective grown GaAs and AlGaAs/GaAs quantum wells", J. Appl. Phys., 62, 2466 (1987)
- [4] 小長井 誠: "半導体超格子入門" 培風館(1987)
- [5] Y.Katayama, K.Akita, Y.Ohki, Y.Sugimoto, Y.Hiratani, and H.Kawanishi, "Epitaxy and pattern formation of III-V semiconductors as a through UHV processing 2- and 3-Dimensional nanostructures", Extended abstracts of the 23th Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 281(1991)



## 第6章 結論

選択成長用のマスク材料として、ほとんど、注目された事のなかったGaAs酸化膜に着目し、その有機金属分子線エピタキシ(MOMBE)条件下での安定性を研究した。そして、得られた結果を元に、真空一貫プロセスに整合性の良い新しい選択成長法の提案とその実証を行った。本研究で得られた結果および成果を以下に要約してまとめる。

第1章では、本研究の背景および目的、意義について選択成長による微細構造作製という観点から述べた。

第2章では、本研究で用いた実験装置の設計思想および装置構造の詳細を述べた。装置設計にあたっては、目的を、MOMBE条件下の基板表面で起こる反応を実時間で観察することと、真空一貫プロセスによる選択成長を実証することに絞った。反応の実時間観測のために、質量分析装置(QMS)と反射高速電子線回折(RHEED)装置を設けた。特に、質量分析装置は、試料から飛来した分子を選択的に検出できるような工夫をし、実験では大きな効果を得た。他に、反応を解析する上で極めて重要なパラメータである温度測定のために、放射温度計、可動型熱電対を設けた。選択成長の真空一貫化を実証するためには、MOMBE装置内でプロセスが完結するように、酸化膜形成、パターニング、結晶成長などに必要な装置を設けた。

第3章では、実験で用いたGaAs酸化膜の作製法及び、その構造、組成について述べた。再現性や将来の量産化に有利なことから光照射でGaAs酸化膜を形成している。MOMBE装置の中でよく規定されたGaAs表面を準備し、その表面を酸化する事により、実験の再現性を非常に高めることができた。作製されたGaAs酸化膜は、分析により、酸化膜の厚さは高々3nm、Ga酸化物を主成分とする事がわかった。

第4章で、GaAs酸化膜の選択成長用マスクとしての可能性を知るために、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性を、GaAs酸化膜と成長原料の反応という観点で調べた。その結果

- ① TEGはGaAs表面では300℃より高温で吸着、分解が顕著になるのに対し、GaAs酸化膜表面300℃より高温でもほとんど再脱離する。
- ② GaAs酸化膜にTEGを照射した場合、照射を始めてからしばらくしてGaAs酸化膜が急激に脱離を始める。TEG照射を開始してから、GaAs酸化膜の脱離がピークとなるまでの時間は、TEGの照射密度が高いほど、基板の温度が高いほど短くなる。

という事が見いだされた。①からGaAs酸化膜をマスクとしてMOMBE法により成長を行なえば、良好な成長選択性を実現できるとの見通しを得た。②を元に選択成長時の基板温度範囲や成長できる膜厚等に関する指針を示した。更に、AFMによる酸化膜脱離過程での表面微細構造の観察を行い、GaAs酸化膜の特異な脱離をもたらす機構のモデル提案した。

第5章で、GaAs酸化膜をマスク材料にすることにより、真空一貫プロセスに整合性の良い、新規選択成長の提案、実証を行った。結果を以下にまとめる。

- ① 領域選択成長  
GaAs酸化膜をマスクとしてGaAs, InGaAsが良好な領域選択性を実現できることが示された。特に、従来MBEやMOCVDで避けることのできなかった、GaAs酸化膜上への多結晶堆積は見られなかった。マスクによる真空一貫の選択成長ではこれまでできなかった、ヘテロ構造の良好な領域選択成長を初めて実現した。
- ② 真空一貫プロセスによる埋め込み成長の実証  
これまで報告されているGaAs酸化膜を用いた選択成長法では、選択成長に必要なすべて工程を一貫して装置内で行うことはできなかった。本研究により、選択成長の後のGaAs酸化膜上への多結晶堆積を抑えられ、結果として



マスクの除去が可能となり、初めて完全な真空一貫による選択成長が実現できた。

③ 微細化の可能性

アルゴンイオンスパッタまたは、 $EB/Cl_2$ エッチング法によりマスクとして用いたGaAs酸化膜に窓開けできることを示した。特に、 $EB/Cl_2$ エッチング法はエッチングダメージの少ないサブミクロンオーダの加工ができるので、将来の真空一貫プロセスによる微細領域への選択成長の道を開いたと確信する。

GaAs酸化膜の真空一貫プロセス材料への応用という観点から、MOMBE条件下でのGaAs酸化膜の熱的安定性を明らかにし、真空一貫プロセスに整合する選択成長の提案および実証をおこなった。 $EB/Cl_2$ エッチングに関する研究で、GaAs酸化膜はGaAsのエッチングマスクとして働くことがすでに知られている。本研究で提案した選択成長法と $EB/Cl_2$ エッチング方法を一つのシステムに、統合することにより、エッチング、選択成長工程の完全真空一貫化が期待される。

本研究の意義は、成長原料(有機金属など)のGaAs表面反応を解析し、その知見をもとに、MOMBE法では高々10原子層の厚さしかないGaAs酸化膜でも、選択成長のマスクとして作用する事を示し、さらに、これまで実現されていなかった完全真空一貫プロセスによる選択成長を実証した事にある。本研究で得られた反応に関する知見、装置、手法は、新規デバイスの実現に向けての、表面反応を利用したプロセスの開発に新たな可能性をもたらしたものと信ずる。

[謝辞]

本論文をまとめるに当たり、特別のご配慮とご指導を賜った、東北大学電気通信研究所所長宮本信雄教授に甚大なる謝意を表します。著者が同大学在籍中の恩師であり、本論文作製のために有益なご討論とご助言を頂きました同研究所川上彰二郎教授に深く感謝いたします。また、同研究所伊藤弘昌教授には、有益なご討論とご助言を頂きました事を深く感謝いたします。また、著者が同大学在籍中の公私ともにご指導いただいた同大学工学部宮城光信教授に深く感謝いたします。

本論文は、著者が古河電気工業株式会社より光技術研究開発株式会社(光技研(株))つくば研究所に出向した昭和64年4月から平成3年1月に行った研究をまとめたものであります。光技研は基盤技術センターと民間企業13社の共同出資により、昭和62年に設立された研究開発会社であります。

光技研(株)長谷川清副社長、同社つくば研究所 林巖雄所長(現 同社取締役)、片山良史プロセス研究部長(現 同社つくば研究所長)、太宰浩一主席研究員の各氏には多大なご指導をいただきました。また、秋田健三主幹研究員(現富士通(株))、田村誠主幹研究員(現プロセス研究部長)には、特に暖かいご指導と、厳しいご鞭撻をいただきました。深く感謝いたします。

著者が出向中、そして出向から戻った後、なにかとご配慮いただくとともに、公私共に暖かい激励をいただきました古河電気(株) 柏享部長、鈴木雄一センター長、菊田俊夫室長(現 クリスタコム(株)在米)、同社 今庄義弘研究員(現 国際電気(株))をはじめ、材料基盤技術センターならびに半導体デバイス研究部の皆様に心から感謝いたします。AFMの測定に多大のお骨折りをいただきました同社分析センター岩瀬扶佐子様に感謝いたします。また、本研論文の清書にあたり多大の協力をいただきました 同社 水野良美様に感謝いたします。



光技研つくば研究所において、更には、出向から戻ってからも研究のご指導をいただきます大木芳正主任研究員(現 松下電気産業(株))には心より深く感謝いたします。また、本研究を引き続き推進している 光技研 佐々木正洋氏、吉田清輝氏に感謝いたします。また、本研究のGaAs酸化膜に関しまして有益なご討論、示唆をいただきました、光技研 山田正理主任研究員、刃根潔氏(現 日本板硝子)に深く感謝いたします。選択成長の実験に関しまして、有益な示唆、ご討論、実験協力をいただきました、種谷元隆氏(現 シャープ(株))、杉本喜正氏(現 日本電気(株))、日高啓視氏(現 藤倉電線(株))に深く感謝いたします。また、光技研におきまして公私共にお世話になりました、加藤高志氏(現 住友電気工業(株))に格別の感謝をいたします。そして、研究の全般にわたりまして研究のご指導、ご支援をいただきましたつくば光技研の研究者、職員の方に感謝いたします。

本研究をまとめるに当たり、精神的にささえてくれた、妻 妙子に心から感謝します。

著者をこれまで育ててくれた母 平谷和子、本論文作製のきっかけとなった、今は亡き父 平谷治、に心から感謝いたします。

本研究を進め、まとめるに当たりまして以上の方々以外にも多くの方から直接間接のご指導とご支援を仰ぎました。ここに、心から感謝の意を表します。

## [著者の発表論文]

[ ]は原著論文、○は口頭発表、数字はそれぞれの通し番号

GaAs酸化膜をマスクとした選択成長及びそのメカニズムに関して (第3, 4, 5章)

- [1] Y. Hiratani, Y. Ohki, Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, and H. Hidaka: "Selective area epitaxy of GaAs using GaAs oxide as a mask", Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1360 (1990)
- [2] Y. Hiratani and Y. Ohki: "Selective area epitaxy of GaAs by metal organic molecular beam epitaxy using GaAs oxide as a mask", Extended abstracts of the 6th International conference on Molecular Beam Epitaxy, 26 (1990)
- [3] Y. Hiratani, Y. Ohki: "Selective area epitaxy of GaAs by metal-organic molecular beam epitaxy using GaAs oxide as a mask", J. Cryst. Growth, 111, 570 (1991)
- [4] Y. Hiratani and Y. Ohki: "In situ selective area epitaxy of GaAs based heterostructure using GaAs oxide as a mask", Extended abstracts of the 7th International conference on Vapor Growth and Epitaxy, 15fA05. p36. (1991)
- [5] Y. Hiratani and Y. Ohki: "In situ selective area epitaxy of GaAs based heterostructure using GaAs oxide mask", J. Cryst. Growth, 115, 74 (1991)
- [6] Y. Ohki, Y. Hiratani and M. Sasaki: "In situ mass spectrometric analysis of the mechanism of selective area epitaxy", Proceedings of 2nd International Meeting on Advanced Processing and Characterization Technologies, American Vacuum Soc. Ser. 10, 25 (1991)
- ① 平谷雄二,大木芳正,"GaAs MOMBE成長反応の質量分析法による検討(V)"第37回 応用物理学関連連合講演会 (1990) 28p-T-6.
- ② 平谷雄二,大木芳正,"GaAs 酸化膜を用いた選択成長の基礎検討(II)" 51回 応用物理学会学術講演会 (1990) 27p-V-1.



有機金属を照射された時に起こるGaAs酸化膜の脱離に関して (第4章)

- [7] Y. Hiratani, S. Yoshida, M. Sasaki and M. Yamada: "Stability of GaAs oxide exposed to triethylgallium", Extended abstracts of the 8th International conference on Molecular Beam Epitaxy, A6-22(1994)
- [8] Y. Hiratani, S. Yoshida, M. Sasaki and M. Yamada: "Durability of GaAs oxide layer exposed to triethylgallium", Extended abstracts of the 13th 混晶シンポジウム, 191 (1994).
- [9] Y. Hiratani, S. Yoshida, M. Sasaki and M. Yamada: "Stability of GaAs oxide exposed to triethylgallium" J. Cryst. Growth to be published.
- ③ 平谷雄二, 大木芳正, "GaAs 酸化膜を用いた選択成長の基礎検討(Ⅲ)酸化膜の安定性" 38回 応用物理学関連連合講演会 (1991) 30a-SKZ-6.
- ④ 平谷雄二, 吉田清輝, 大木芳正, 佐々木正洋 "GaAs 酸化膜を用いた選択成長の基礎検討(Ⅳ)" 52回 応用物理学学会学術講演会 (1991) 30a-SKZ-6.

GaAs表面での有機金属の分解に関して (第2章, 第4章)

- [10] Y. Ohki, Y. Hiratani and M. Yamada: "Analysis of GaAs MOMBE reaction by mass spectrometry", Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1486 (1989)
- [11] Y. Ohki, Y. Hiratani: "Temperature dependence of the reflected trimethylgallium flux intensity from a GaAs surface on metal-organic molecular beam epitaxy studied by mass spectrometry", Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1036 (1990)
- [12] Y. Ohki, Y. Hiratani: "Effect of arsenic flux on the decomposition of methylgallium from GaAs surface on metal-organic molecular beam epitaxy studied by mass spectrometry", Extended abstracts of the 22th(8th International) conference on Solid State Devices and Materials, 485 (1990)
- [13] Y. Ohki, Y. Hiratani: "Mass spectrometric study of the reaction of trimethylgallium and GaAs", J. Cryst. Growth, 105, 77 (1990)

- [14] Y. Ohki, Y. Hiratani: "Mass spectrometric studies on the decomposition of tri-alkylgallium on GaAs surface", Appl. Organometal. Chem. 5, 277 (1991)
- [15] Y. Ohki, Y. Hiratani and M. Sasaki: "Thermal decomposition of triethylgallium on variously reconstructed GaAs (111)b surface", Appl. Phys. Lett. 59, 2538 (1991)
- [16] Y. Ohki, Y. Hiratani: "Large difference in the decomposition rate of metal-organics between on As- and Ga- saturated GaAs (111)B surfaces", J. Cryst. Growth, 115, 226 (1991)
- [17] 大木芳正, 平谷雄二: "質量分析法を用いたGaAsのMOMBE成長反応の研究", 日本学術振興協会 極限構造電子物性151委員会原子オーダプロセッシング分科会第二回研究会資料 24 (1990)
- [18] 大木芳正, 平谷雄二, 吉田清輝, 佐々木正洋: "質量分析法による GaAs MOMBE 反応解析", 電子情報通信学会電子デバイス研究会資料, ED91-83 (1991)
- ⑤ 平谷雄二, 大木芳正, "GaAs MOMBE成長反応の質量分析法による検討(Ⅲ)" 第50回 応用物理学学会学術講演会 (1989) 30a-W-5.

GaAs酸化膜を用いた真空一貫プロセスに関して (第5章, 第6章)

- [19] K. Akita, Y. Sugimoto, M. Taneya, Y. Hiratani, Y. Ohki, H. Kawanishi and Y. Katayama: "Pattern etching and selective growth of GaAs by in situ electron-beam lithography using an oxidized thin layer", SPIE Vol.1392 Advanced Techniques for International Techniques for Integrated Processing, 576 (1990)
- [20] Y. Katayama, K. Akita, Y. Ohki, Y. Sugimoto, Y. Hiratani, and H. Kawanishi: "Epitaxy and pattern formation of III-V semiconductors", Extended Abstracts of the 23th International Conference on Solid State Devices and Materials", 281 (1991)



